

Neue Koordinationsverbindungen
von Organoschwefelliganden mit Chrom,
Wolfram, Kobalt und Nickel

von
Wolfgang Ludwig
aus
Fürth

*Diss
Erlangen
1984*

1985 # 85



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Neue Koordinationsverbindungen
von Organoschwefelliganden mit Chrom,
Wolfram, Kobalt und Nickel**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Wolfgang Ludwig

aus

Fürth

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.1984

Vorsitzender der

Promotionskommission : Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte r : Professor Dr. D. Sellmann

Zweitberichterstatte r : Professor Dr. H. Kisch

Die vorliegende Arbeit wurde von
Dezember 1981 bis Oktober 1984 im
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Anleitung von
Herrn Professor Dr. D. Sellmann
durchgeführt.

Herrn Professor Dr. D. Sellmann sei an dieser Stelle
aufrichtig gedankt für das ständige Interesse, das er
meiner Arbeit entgegenbrachte, für seinen stets freund-
schaftlichen Rat und für die anregenden Diskussionen,
die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Herrn Dipl. Chem. L. Zapf danke ich für die Aufnahme
der Massenspektren und Herrn Prof. Dr. G. Huttner für
die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern des Institutes,
insbesondere unseres Arbeitskreises.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Allgemeiner Teil	4
2.1. Synthesen und Reaktionen von schwefel- koordinierten Chrom- und Wolframkomplexen	4
2.1.1. Synthese und Eigenschaften der $(\text{NMe}_4)^+$ - Salze von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^-$ und $[\text{W}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^-$	5
2.1.2. Versuch zur Synthese von $[\text{Cr}(\text{CO})_2-$ $(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^{2-}$	8
2.1.3. Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit o-Benzoldithiol	9
2.1.4. Röntgenstrukturanalyse von $(\text{NEt}_4)_2-$ $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$	12
2.1.5. Synthese von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4]$	18
2.1.6. Synthese von $(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$	20
2.1.7. Synthese von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$	22
2.1.8. Umsetzungen von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ mit PMe_3 , N_2 , N_2H_4 bzw. C_2H_2	24
2.1.9. Synthese von $(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$	27
2.1.10. Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ mit $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$	28
2.1.11. Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{O})$ - bzw. $\text{W}(\text{O})$ -Carbonyl- komplexen mit dem vierzähligen Schwefel- liganden $\text{dttd-H}_2 = 2,3,8,9$ -Dibenzo- 1,4,7,10-tetrathiadecan	32
2.1.12. Synthese und Eigenschaften von $\text{Cr}(\text{dttd})$	34
2.1.13. Umsetzung von $\text{Cr}(\text{dttd})$ mit NO	36

2.1.14.	Umsetzung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ mit NO	37
2.1.15.	Weitere Versuche zur Darstellung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$; Synthese von $[\text{Cr}(\text{NO})_2\text{dttd}]$	39
2.1.16.	Umsetzungen von $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ mit $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ und dttd^{2-}	43
2.2.	Synthesen und Reaktionen von schwefel- koordinierten Kobalt- und Nickelkomplexen	45
2.2.1.	Synthese von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$, $\text{Co}(\text{dttd})$ und $\text{Co}(\text{dpttd})$	45
2.2.2.	Umsetzung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit CO	47
2.2.3.	Umsetzung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit NO	50
2.2.4.	Direkte Synthese für $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$	58
2.2.5.	Umsetzung von $\text{Co}(\text{dttd})$ mit NO	59
2.2.6.	Synthese von $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$, $\text{Ni}(\text{dttd})$ und $\text{Ni}(\text{dpttd})$	60
2.2.7.	Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit NO^+	61
2.2.8.	Reaktionen von schwefelkoordinierten Ni-Zentren mit Li-Organen; Synthese von $(\text{NMe}_4)[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$	62
3.	Experimenteller Teil	70
3.1.	Allgemeines	70
3.2.	Synthesen	71
3.2.1.	$(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$	71
3.2.2.	$(\text{NMe}_4)[\text{W}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$	71
3.2.3.	$[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4]$ aus $(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_4-$ $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ und CH_3I	72

3.2.4.	$(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$	72
3.2.5.	$(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ aus $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$	73
3.2.6.	$(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4]$	74
3.2.7.	$(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ aus $\text{W}(\text{CO})_6$	74
3.2.8.	$(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ aus $\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$	75
3.2.9.	$(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$	76
3.2.10.	$[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{PMe}_3\{(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$	76
3.2.11.	$(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$	77
3.2.12.	$(\text{NEt}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{Aceton})]$	78
3.2.13.	$(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$	78
3.2.14.	$(\text{NMe}_4)_2[\mu\text{-dttd}\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}_2]$	79
3.2.15.	$[\text{Cr}(\text{dttd})]$	79
3.2.16.	$(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	80
3.2.17.	$[\text{Cr}(\text{NO})_2\text{dttd}]$	81
3.2.18.	$[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]_2$	81
3.2.19.	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$	82
3.2.20.	$\text{Co}(\text{dttd})$	83
3.2.21.	$\text{Co}(\text{dpttd})$	83
3.2.22.	Umsetzung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit CO	83
3.2.23.	Umsetzung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit NO	84
3.2.24.	$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ aus $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]\text{HNEt}_3$	86
3.2.25.	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$	86
3.2.26.	$\text{Ni}(\text{dttd})$	87
3.2.27.	$\text{Ni}(\text{dpttd})$	87
3.2.28.	$(\text{NMe}_4)[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$	88
4.	Zusammenfassung	89
5.	Literatur	94

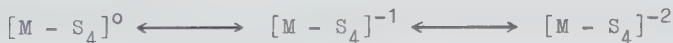
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

Me	= Methyl (CH_3)
Et	= Ethyl (C_2H_5)
Bu	= Butyl (C_4H_9)
Ph	= Phenyl (C_6H_5)
THF	= Tetrahydrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)
Et_2O	= Diethylether (C_2H_5) ₂ O
MeOH	= Methanol (CH_3OH)
MeCN	= Acetonitril (CH_3CN)
EtCN	= Propionitril ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$)
DMF	= N,N-Dimethylformamid (CH_3) ₂ NCHO
DMSO	= Dimethylsulfoxid (CH_3) ₂ SO
h	= Stunde
min	= Minute
EI	= Elektronenstoßionisation
FD	= Felddesorption
v	= Valenzschwingung
HV	= Hochvakuum
dttd-H ₂	= 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan
dpttd-H ₂	= 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathia- tridecan

1. Einleitung und Problemstellung

Schwefelkoordinierte Übergangsmetallkomplexe standen in den letzten Jahrzehnten immer wieder im Mittelpunkt des Interesses. Dies beweist die große Anzahl von Veröffentlichungen und Übersichtsartikeln auf diesem Gebiet. Bereits in den 30er Jahren gewannen Dithiochelatligenanden in der analytischen Chemie an Bedeutung [1], wobei die kolorimetrische Bestimmung für Molybdän und Wolfram noch heute Anwendung findet.

In späteren Jahren ging es bei der Metall-Schwefel-Komplexforschung in erster Linie um rein akademische Gesichtspunkte. Allgemeine Untersuchungen der Metall-Schwefel-Bindung [2], sowie elektronische Aspekte standen dabei im Vordergrund [3]. Besonders erwähnt seien hier die reversiblen Elektronenübertragungsreaktionen an Systemen wie $[M(S_2C_2R_2)_2]^z$ ($M = Cu, Ni, Co, Pd, Pt$; $z = 0, -1, -2$) [4].



Auch strukturelle Besonderheiten begleiteten die Entwicklung der Metall-Schwefel-Chemie. So waren die neutralen Tris(dithiolen)-Komplexe $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]^0$ und $[Mo(S_2C_2H_2)_3]^0$ die ersten Beispiele für eine trigonalprismatische Koordination [5, 6]. Daneben sei noch auf die außergewöhnlich hohe Tendenz zur Bildung von Metall-

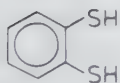
Schwefel-Clustern hingewiesen [7].

Einen besonderen Aufschwung erlebte jedoch die Chemie der Übergangsmetall-Schwefelkomplexe aufgrund der biochemischen Relevanz solcher Systeme. Nicht nur in den Fe-S-Proteinen, wie den Rubredoxinen oder den Ferredoxinen [8], sondern auch in vielen redoxaktiven Enzymen, wie z.B. den Hydrogenasen, Oxidasen und Nitrogenasen [9], kommt der Metall-Schwefel-Wechselwirkung eine besondere Bedeutung zu.

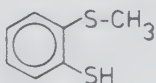
Schließlich sei noch kurz erwähnt, daß auch auf dem weiten Gebiet der Katalyse in neuerer Zeit schwefelkoordinierte Metallkomplexe eine immer größere Rolle spielen [10].

Trotz dieses großen Interesses an schwefelkoordinierten Metallzentren ist es erstaunlich, daß man bis heute noch relativ wenig über die Reaktivität solcher Verbindungen weiß. Nachdem in unserem Arbeitskreis diesbezüglich umfangreiche Arbeiten an den biologisch interessanten Metallzentren Eisen und Molybdän, sowie am Ruthenium durchgeführt worden sind, sollten die Untersuchungen nun auf die Elemente Chrom, Wolfram, Kobalt und Nickel ausgedehnt werden. Dabei war das Ziel dieser Arbeit einerseits die Synthese neuer schwefelhaltiger Komplexe mit den genannten Metallatomen und andererseits die Prüfung deren Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen wie CO, NO, N₂, N₂H₄, C₂H₂ und P(CH₃)₃.

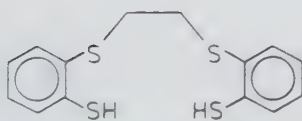
Als Schwefelliganden wurden die unten abgebildeten Verbindungen eingesetzt, die über Thioether- oder Thiolat-Funktionen koordinieren können, wie z.B. o-Benzoldithiol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ (I), o-Methylthiobenzolthiol, $\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$ (II), der vierzählige Ligand 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetra-thiadecan = dttd- H_2 (III), sowie der fünfzählige Ligand 2,3,8,9,12-Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan = dpttd- H_2 (IV).



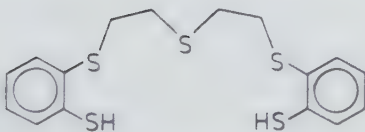
(I)



(II)



(III)



(IV)

2. Allgemeiner Teil

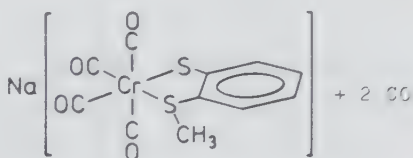
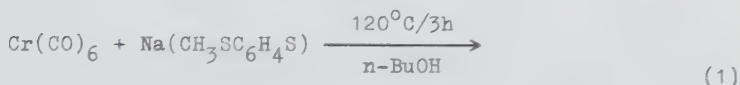
2.1. Synthesen und Reaktionen von schwefelkoordinierten Chrom- und Wolframkomplexen

Im Gegensatz zu der ausführlich untersuchten Chemie von Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Phosphin-Komplexen in niedrigen Oxidationsstufen ist über entsprechende Komplexe mit isoelektronischen Thioetherliganden immer noch relativ wenig bekannt. Untersuchungen solcher Komplexe beschränken sich im wesentlichen auf die vergleichsweise geringe Zahl von Thioether-Komplexen des Typs $M(CO)_5L$, $M(CO)_4L_2$ bzw. $M(CO)_3L_3$ ($M = Cr, Mo, W$; $L, L_2, L_3 = 1-, 2-, 3\text{-zählige Thioetherliganden}$), die teilweise schon vor längerer Zeit beschrieben wurden [11]. Noch seltener sind Berichte über die Koordination von Thiolat-Liganden an solche $M(O)$ -Zentren, wie z.B. in dem Komplexion $[\mu-SCH_2C_6H_5\{W(CO)_5\}_2]^-$, das durch Alkylierung von $[\mu-S\{W(CO)_5\}_2]^{2-}$ mit Benzylchlorid erhalten wurde [12].

Chrom(O)- und Wolfram(O)-Komplexe mit mehrzähligen Thiolat- bzw. Thioether-thiolat-Liganden sind offensichtlich bislang überhaupt nicht beschrieben worden. Nachdem kürzlich die Synthese einer Reihe von Molybdän(O)-Carbonyl-Komplexen mit solchen Liganden gelungen ist [13], wurde versucht, auch die entsprechenden Chrom- und Wolfram-Komplexe zu erhalten.

2.1.1. Synthese und Eigenschaften der $(\text{NMe}_4)^+$ -Salze von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^-$ und $[\text{W}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^-$

Bei der Umsetzung des Na-Salzes des zweizähnigen Schwefelliganden o-Methylthiobenzolthiol, $\text{Na}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$, mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in siedendem n-Butanol gemäß Gl. 1,



bildet sich unter CO-Entwicklung ein anionischer $\text{Cr}(\text{CO})_4^-$ -Komplex, der sich mit NMe_4Cl gelöst in Methanol als $(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ in Form gelber Nadeln ausfallen läßt [14]. Umsetzungen in niedersiedenden Lösungsmitteln wie MeOH, EtOH oder THF führen selbst nach Tagen zu keiner erkennbaren Reaktion.

Das IR-Spektrum des Komplexsalzes zeigt das typische ν_{CO} -Bandenmuster eines $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexes (Abb. 1). Die ν_{CO} -Banden treten z.B. in KBr bei 2000, 1870, 1855 sowie 1810 cm^{-1} auf. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Methanol- d_4 weist drei Signalgruppen auf. Für die aromatischen Protonen wird ein Multiplett bei 7,5 sowie 6,9 ppm, für die

CH_3S -Protonen ein Singulett bei 2,6 ppm und für die NMe_4^+ -Protonen ein Singulett bei 3,2 ppm beobachtet.

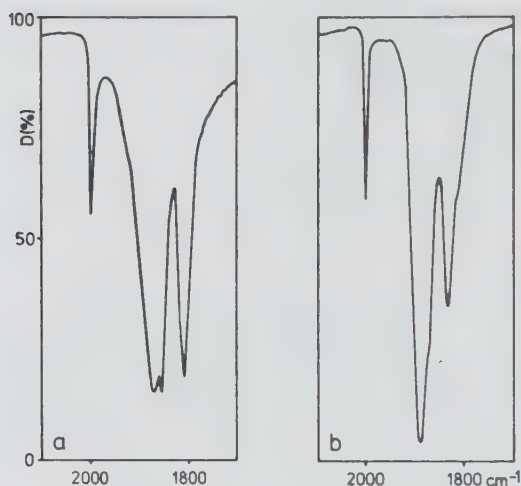


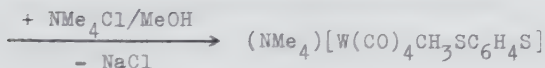
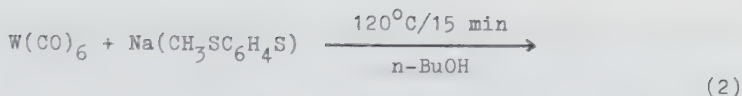
Abb. 1: IR-Spektrum von $(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$

a) in KBr

b) in MeOH

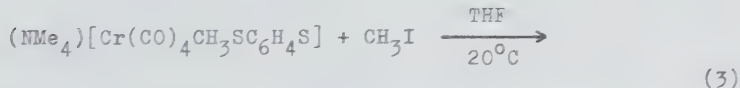
$(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ ist in kristalliner Form an Luft längere Zeit beständig; es ist löslich in DMF, DMSO, CH_3CN , CH_3OH und Aceton. Diese Lösungen sind jedoch oxidationsempfindlich und bei Luftzutritt fallen rasch CO-freie, grüne Produkte aus.

Analog zu Gl. 1 läßt sich nach Gl. 2 der entsprechende Wolfram-Komplex $(\text{NMe}_4)[\text{W}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ in Form gelbbrauner Nadeln erhalten.



Die Synthese des Wolframkomplexes erfordert wesentlich kürzere Reaktionszeiten als die des Chromkomplexes und erfolgt etwa ebenso rasch wie die von $[\text{Mo(CO)}_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^-$ [13]. $(\text{NMe}_4)[\text{W(CO)}_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ weist weitgehend die gleichen spektroskopischen Eigenschaften (vergl. Tab. 2) wie $(\text{NMe}_4)[\text{Cr(CO)}_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ auf; es ist in Lösung wesentlich weniger luftempfindlich, und vollständige Zersetzung wird erst nach einigen Stunden unter Bildung farbloser, carbonylfreier Produkte beobachtet.

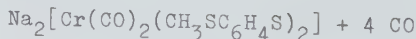
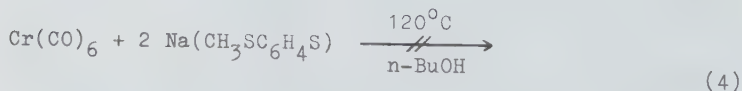
Um zu prüfen, ob das Thiolat-S-Atom des koordinierten $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$ -Liganden in $(\text{NMe}_4)[\text{Cr(CO)}_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ noch nukleophilen Charakter besitzt, wurde die Alkylierungsreaktion gemäß Gl. 3 versucht.



In glatter Reaktion bildet sich innerhalb weniger Minuten der bereits bekannte Komplex $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ ^[15], der spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert wurde. Im Vergleich zu $(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ weist er ν_{CO} -Frequenzen bei etwas höheren Wellenzahlen, sowie eine geringfügig größere chemische Verschiebung der CH_3S -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum auf (vergl. Tab. 2), woraus sich eine geringere Elektronendichte am Cr-Zentrum folgern läßt.

2.1.2. Versuch zur Synthese von $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^{2-}$

Um Metallkomplexe zu erhalten, in denen das niedrigwertige Metallzentrum von einer möglichst großen Zahl von Schwefelatomen koordiniert ist und eine hohe Elektronendichte aufweist, wurde auch geprüft, ob sich in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bei Einsatz eines Überschusses von $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ mehr als zwei CO-Liganden substituieren lassen. Eine von Behrens und Mitarbeitern beschriebene Methode zur thermischen Synthese von $\text{M}(\text{CO})_2$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit den zweizähligen N-Donorliganden Bipyridyl 2,2' bzw. 1,10-Phenanthrolin ^[16] gab Anlaß für einen Versuch gemäß Gl. 4.

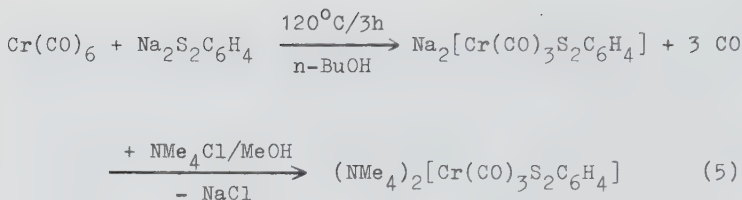


Die Bildung eines Dicarbonyl-Komplexes wird allerdings zu keinem Zeitpunkt beobachtet. Es ließ sich stets nur neben grünen, CO-freien und nicht näher charakterisierten Produkten das oben beschriebene $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^-$ isolieren. Bei Umkristallisationsversuchen der Reaktionsprodukte in Acetonitril konnten jedoch bisweilen geringe Mengen einer labilen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Spezies IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Man kann annehmen, daß es sich dabei um das in Kapitel 2.1.10. näher beschriebene Solvatkomplexion $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{MeCN})]^-$ handelt.

2.1.3. Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit o-Benzoldithiol

Nachdem mit Gl. 1 und 2 eine einfache Methode zur Substitution zweier CO-Liganden in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$ durch den zweizähnigen Schwefelliganden $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ gefunden war, stellte sich die Frage, ob auch mit o-Benzoldithiol bzw. o-Benzoldithiolat analoge Komplexe zugänglich sind. Dabei war insbesondere von Interesse, wie sich die durch die größere negative Ladung des Liganden zu erwartende Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum auf die Stabilität und Reaktivität der Komplexe auswirkt.

Setzt man dazu $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit dem Dinatriumsalz von o-Benzoldithiol nach Gl. 5 um,



so beobachtet man IR-spektroskopisch nicht – auch nicht intermediär – die erwartete Bildung eines Cr(CO)_4 -Komplexes, sondern eines Cr(CO)_3 -Komplexes (ν_{CO} in MeOH : 1890, 1775 und 1740 cm^{-1}).

Die Bildung eines Cr(CO)_3 -Komplexes war natürlich überraschend, weil in dem primär zu erwartenden $[\text{Cr(CO)}_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ -Anion die Substitution weiterer CO-Liganden eigentlich erschwert sein sollte, wie dies üblicherweise für anionische M(CO) -Komplexe beobachtet wird [17]. Die Bildung eines M(CO)_3 -Komplexes hatte man zwar auch schon bei der Umsetzung von Mo(CO)_6 mit $\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$ gefunden, sie dort aber im wesentlichen auf die bei vielen Reaktionen beobachtete besondere Labilität der Mo-CO-Bindungen in Mo(CO)_6 bzw. seinen Substitutionsprodukten zurückgeführt [13, 18]. Der nach Gl. 5 gebildete Cr(CO)_3 -Komplex läßt sich mit NMe_4Cl oder NEt_4Cl als Salz der Bruttoformel $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr(CO)}_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ in rotvioletten Blättchen bzw. $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cr(CO)}_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ in rotvioletten Nadeln ausfällen. Beide Salze sind in Ether und THF unlöslich, in MeOH, Acetonitril, DMSO, DMF oder H_2O hingegen gut löslich. Sie sind sowohl in kristalliner Form

als auch in Lösung sehr luftempfindlich und zersetzen sich bei Luftzutritt zu grünen, CO-freien Produkten.

$(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ weist im KBr-IR-Spektrum das typische ν_{CO} -Bandenmuster eines $\text{fac-M}(\text{CO})_3$ -Komplexes mit ν_{CO} -Banden bei 1880 (ss) sowie 1750 (ss) cm^{-1} auf; in MeOH ist die niedrigere ν_{CO} -Frequenz aufgespalten, so daß insgesamt drei Banden bei 1890, 1775 und 1740 cm^{-1} beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum in DMF- d_7 werden ausschließlich das Multiplett der aromatischen Protonen bei 7,6 bzw. 6,55 ppm sowie ein Singulett der NMe_4 -Protonen bei 3,3 ppm beobachtet.

In der Formel $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ stellt das Anion ein bislang unbekanntes fünffach koordiniertes $\text{Cr}(\text{O})$ -Zentrum mit einer 16 e^- -Konfiguration dar. Aus diesem Grund erschien es zunächst sinnvoll, das Salz eher als $(\text{NMe}_4)_4[\{\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2]$ zu formulieren, in dem durch Verbrückung über S-Atome gemäß Abb. 2 ein zweikerniges

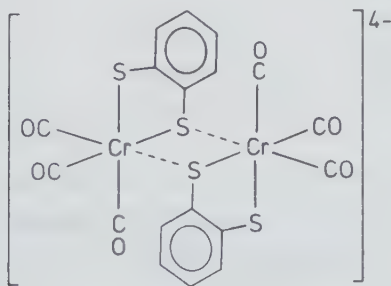


Abb. 2: Strukturvorschlag für $[\{\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2]^{4-}$

Anion vorliegt, so daß jedes Cr-Zentrum sechsfach koordiniert ist und Edelgaskonfiguration besitzt [19].

Die Klärung der Frage, ob das Komplexion nun einkernig oder zweikernig vorliegt, mußte jedoch einer Röntgenstrukturanalyse vorbehalten bleiben, da eine Entscheidung aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen nicht möglich war. Obwohl Fehlordnungsphänomene in den Kristallen des NMe_4^+ -Salzes zunächst eine Röntgenstrukturanalyse verhinderten, konnten bei Versuchen mit dem NET_4^+ -Salz schließlich geeignete Kristalle gezüchtet werden.

2.1.4. Röntgenstrukturanalyse von $(\text{NET}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$

Die vorliegende Röntgenstrukturanalyse wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Huttner, Universität Konstanz, an einem aus MeOH durch Überschichten mit Et_2O bei 20°C erhaltenen Einkristall durchgeführt [20]:

$\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Cr}$, Raumgruppe $\text{P } \bar{1}$,

$a = 852,2(4)$; $b = 1663(2)$; $c = 2043(1)$ pm,

$\alpha = 104,46(7)$; $\beta = 97,02(5)$; $\gamma = 89,49(7)^\circ$,

$\rho = 1,28 \text{ g/cm}^3$; $V = 2781,6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 4$; $\mu = 5,94 \text{ cm}^{-1}$.

Die Bestimmung der Zellkonstanten und die Sammlung der Meßdaten erfolgten auf einem Syntex-P3-Diffraktometer

($\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 71,069 \text{ pm}$, Graphitmonochromator) bei $T = 298 \text{ K}$: ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$; $2,2 \leq \dot{\omega} \leq 29,3^\circ \text{ min}^{-1}$; $1^\circ < 2\theta < 42^\circ$.

Von 5978 unabhängigen Beugungsintensitäten wurden 3760 ($I \geq 2\sigma$) für die direkte Lösung und Verfeinerung der Struktur ohne Wichtung der Meßdaten mit dem Programm SHELXTL [21] verwendet ($R_1 = 0,073$; $R_2 = 0,073$). Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet. Wichtige Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1: Ausgewählte Abstände und Winkel in



Abstände [pm]		Winkel [°]	
Cr1 - S1	229,9(3)	C13 - Cr1 - S1	176,0(4)
Cr1 - S2	228,7(4)	C13 - Cr1 - S2	90,8(4)
Cr1 - C11	173,4(11)	C13 - Cr1 - C11	85,7(5)
Cr1 - C12	177,5(11)	C13 - Cr1 - C12	89,0(5)
Cr1 - C13	178,9(12)	S1 - Cr1 - S2	85,2(1)
S1 - C1	170,1(9)	S1 - Cr1 - C11	96,8(4)
S2 - C6	171,9(9)	S1 - Cr1 - C12	94,2(3)
C1 - C6	137,5(15)	C11 - Cr1 - C12	87,1(5)
C11 - O11	118,2(13)	C11 - Cr1 - S2	136,3(4)
C12 - O12	114,7(13)	C12 - Cr1 - S2	136,5(3)
C13 - O13	117,0(14)	Cr1 - S1 - C1	106,5(3)
		Cr1 - S2 - C6	107,5(4)
		S1 - C1 - C6	121,9(6)
		S2 - C6 - C1	118,9(7)

Torsionswinkel: C6 - S2 - Cr1 - C13 179,1(5)

C6 - S2 - Cr1 - S1 0,4(4)

C1 - S1 - Cr1 - S2 1,0(3)

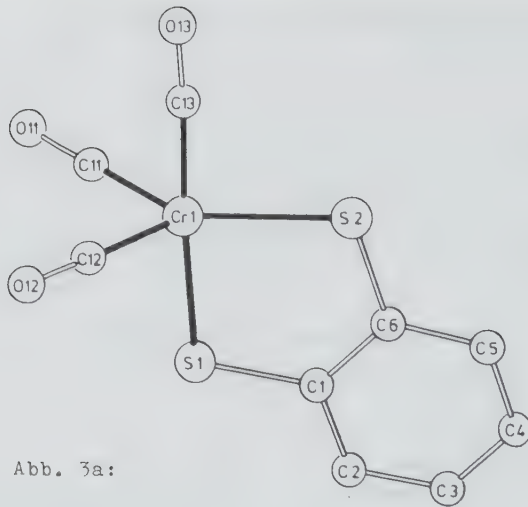


Abb. 3a:

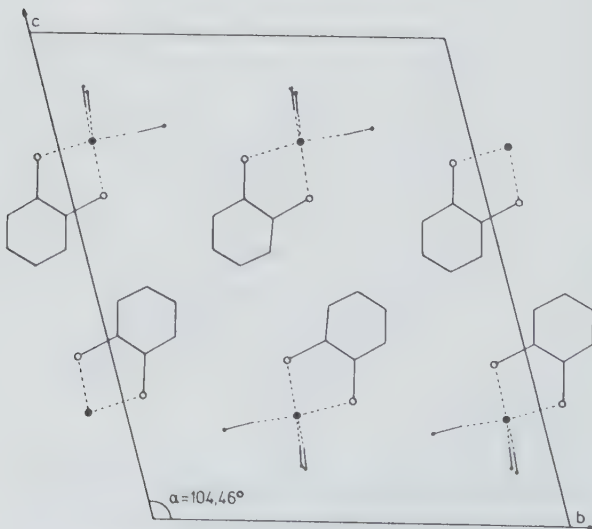


Abb. 3b: Projektion der Elementarzelle auf die bc -Ebene
(aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden
keine NET_4^+ -Ionen eingezeichnet)

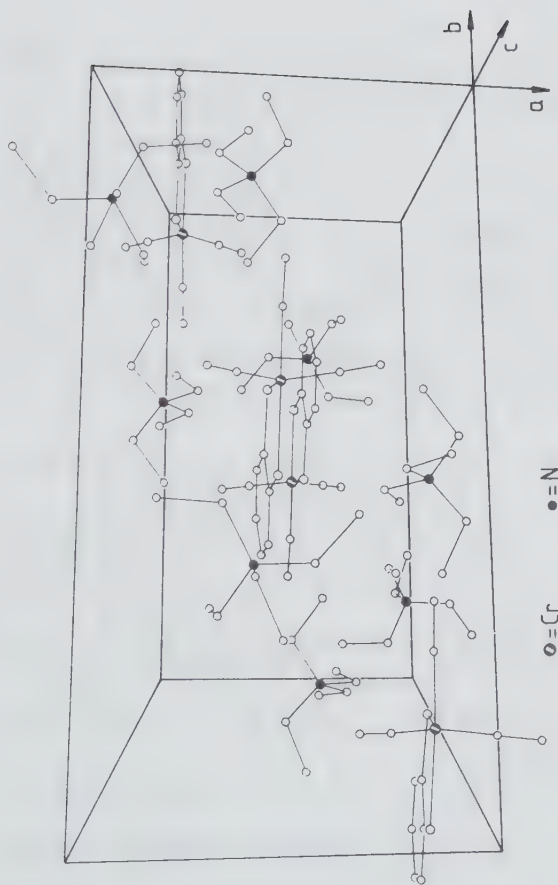
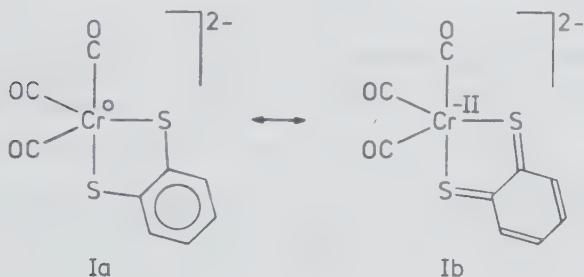


Abb. 3c: Packungsdiagramm von $(\text{NET}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$

Wie sich in Abb. 3b leicht erkennen läßt, enthält die Elementarzelle vier diskrete Komplexionen der Formel $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$, wobei keine intermolekularen $\text{Cr} \cdots \text{S}$ -Wechselwirkungen zwischen den Chrom- und Schwefelatomen verschiedener Komplexionen zu beobachten sind. Jedes Chromzentrum ist von zwei Schwefelatomen und drei CO-Liganden umgeben, also nur fünffach koordiniert; die räumliche Anordnung läßt sich aufgrund der in Tabelle 1 angegebenen Bindungslängen und -winkel als eine verzerrte trigonal bipyramidale Struktur beschreiben, in der die beiden Schwefelatome eine axiale und eine äquatoriale Position besetzen (Abb. 3a).

Dieses Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse war äußerst überraschend, da mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ erstmals die Synthese eines fünffach koordinierten $\text{Cr}(\text{O})$ -Komplexes gelungen ist, der trotz seiner $16e^-$ -Konfiguration stabil ist. Der Grund dafür, daß mit $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ ein sechsfach koordinierter $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Komplex, mit $\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$ hingegen ein fünffach koordinierter $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex gebildet wird, beruht wahrscheinlich auf der größeren Nucleophilie der Thiolat-Atome in dem $\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$ -Anion und einer gleichzeitig erhöhten Ladungsdichte am Metallzentrum. So erwies sich kürzlich auch $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$, für das man aufgrund seiner Eigenschaften ebenfalls zunächst eine zweikernige Struktur annehmen konnte, röntgenstrukturanalytisch als ein fünffach koordinierter, einkerniger Komplex [22]. Bei PMe_3 -Komplexen werden allerdings häufig

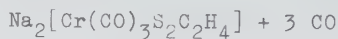
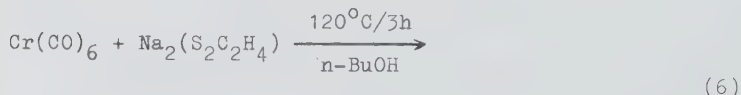
ungewöhnliche Koordinationszahlen beobachtet [23]. Sie lassen sich zum Teil damit erklären, daß bei einer größeren Zahl von PMe_3 -Liganden die sterische Hinderung der einzelnen PMe_3 Gruppen so groß wird, daß eine Nichtedelgas-Konfiguration praktisch aus räumlichen Gründen erzwungen wird. Solch eine Erklärung ist für die fünffache Koordination des Cr-Zentrums in $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ nicht möglich und es liegt nahe, sie auf den eventuell vorhandenen Dithiolencharakter des $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ -Liganden zurückzuführen, wie dies in der Mesomerieformel Ib angedeutet wird, in der der o-Benzoldithiolat-Ligand als o-Dithiobenzochinon formuliert ist.



Gegen diese Formulierung spricht jedoch, daß 1) die Röntgenstruktur keinerlei Hinweise auf eine Verkürzung der C-S-Abstände liefert und 2) das Chromzentrum dann die Oxidationsstufe -II aufweisen müßte, wofür ebenfalls keine Anhaltspunkte vorhanden sind.

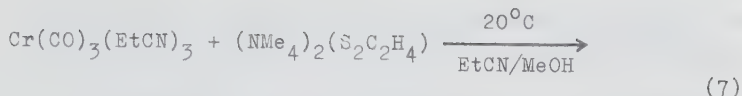
2.1.5. Synthese von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4]$

Um ausschließen zu können, daß die besonderen elektronischen Eigenschaften von o-Benzoldithiol als Vertreter der Dithiolen-Liganden [3a] für die Bildung eines $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexes verantwortlich sind, wurde $\text{Cr}(\text{CO})_6$ auch mit dem Na-Salz von 1,2-Ethandithiol gemäß Gl. 6 umgesetzt.



Dabei läßt sich IR-spektroskopisch (ν_{CO} : 1900, 1800 cm^{-1} mit Schulter bei 1760 cm^{-1}) eindeutig die Bildung einer $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Spezies nachweisen. Die anschließende Fällung mit NMe_4Cl liefert jedoch ein Produkt, das elementaranalytisch stark von den theoretischen Werten abweicht. Dies läßt sich nur so erklären, daß ein zunächst gebildetes $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4]^{2-}$ relativ labil und so seine Synthese in siedendem n-Butanol wegen Zersetzungsreaktionen ungünstig ist.

Ein analysenreines Präparat erhält man dagegen, wenn man $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4]$ unter milden Bedingungen aus $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ und $(\text{NMe}_4)_2(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)$ gemäß Gl. 7 synthetisiert.



Das Produkt fällt dabei nach Einengen und Zugabe von Et_2O als rotbraunes Pulver aus der Reaktionslösung aus. Das KBr-IR-Spektrum des Salzes weist zwei typische ν_{CO} -Banden bei 1870 und 1740 cm^{-1} auf, die in MeOH nach 1885 und 1765 cm^{-1} verschoben sind. Zusätzlich wird in MeOH eine Schulter bei 1735 cm^{-1} beobachtet, sowie zwei schwache ν_{CO} -Banden bei 1960 und 1790 cm^{-1} , die auf die Bildung eines weiteren CO-Komplexes hinweisen. Auch bei dem Versuch, das Salz aus MeOH umzukristallisieren, entstehen neue CO-Komplexe, wodurch die oben beobachtete Labilität von $[\text{Cr(CO)}_3\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4]^{2-}$ bestätigt wird.

Obwohl mit 1,2-Ethandithiolat ebenso wie mit o-Benzoldithiol ein Cr(CO)_3 -Komplex erhalten wird, lassen die gefundenen Ergebnisse in Hinblick auf die Struktur von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr(CO)}_3\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4]$ keine Rückschlüsse zu. Da es bisher nicht gelang dieses Komplexsalz in kristalliner Form zu erhalten, muß offen bleiben, ob in diesem Fall genauso wie bei $[\text{Cr(CO)}_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ ein einkerniges Komplexion oder ob hier vielleicht doch, aufgrund anderer elektronischer Verhältnisse bedingt durch den Schwefelliganden $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$, ein zweikerniges Komplexion im Sinne von Abb. 2 vorliegt,

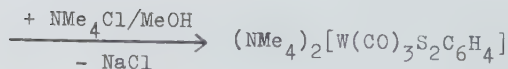
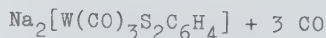
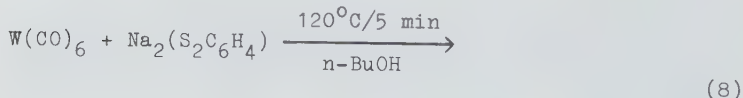
da einfachere S-Liganden gern eine Brückenfunktion einnehmen [12, 24].

An dieser Stelle sei noch angemerkt, daß auch das in Kap. 2.1.3. beschriebene $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ aus $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ und $(\text{NMe}_4)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ in nahezu quantitativer Ausbeute analysenrein erhältlich ist (siehe experimenteller Teil).

2.1.6. Synthese von $(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$

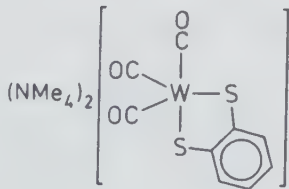
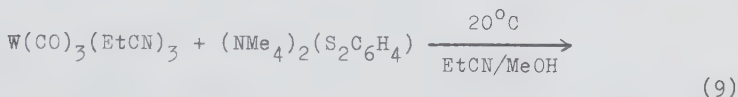
Wegen der häufig beobachteten unterschiedlichen Reaktivitäten von analogen Chrom- und Wolframkomplexen sollte schließlich in einem weiteren Versuch geklärt werden, welches Reaktionsverhalten das o-Benzoldithiolato-Dianion $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ gegenüber $\text{W}(\text{CO})_6$ aufweist.

Die Substitution von CO durch $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ gemäß Gl. 8 erfolgt wesentlich rascher als bei $\text{Cr}(\text{CO})_6$.



Der $W(CO)_3$ -Komplex läßt sich durch Zugabe von NMe_4Cl in MeOH als $(NMe_4)_2[W(CO)_3S_2C_6H_4]$ in Form orangeroter Kristalle isolieren, die spektroskopisch (Tab. 2) sowie elementaranalytisch charakterisiert wurden. Bei diesem Komplexsalz kann man davon ausgehen, daß es wie die entsprechende Chromverbindung monomere, fünffach koordinierte $[W(CO)_3S_2C_6H_4]^{2-}$ -Ionen enthält.

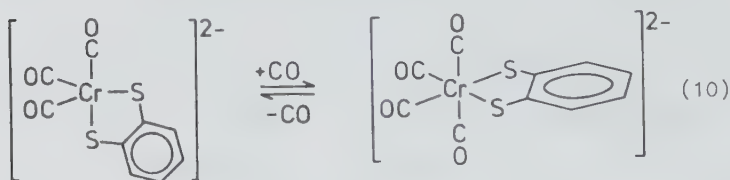
Das nach Gl. 8 gewonnene Produkt ist meist mit erheblichen Mengen $(NMe_4)[W(CO)_4S_2C_6H_4]$ verunreinigt, welches sich nur mühsam durch mehrfaches Umkristallisieren entfernen läßt; dies wird auch bei der Darstellung der entsprechenden Mo-Verbindung beobachtet [13]. Will man dieses Problem umgehen, so führt man die Synthese von $(NMe_4)_2[W(CO)_3S_2C_6H_4]$ nach Gl. 9 durch.



Man erhält dabei ein rotes, kristallines Produkt in über 90% Ausbeute, das sowohl elementaranalytisch als auch spektroskopisch weitgehend rein ist.

2.1.7. Synthese von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$

Um näheren Aufschluß über die chemischen Eigenschaften von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ zu erhalten, wurde eine Reihe von Reaktionen damit durchgeführt. Bemerkenswert ist dabei die extrem rasche Umsetzung mit CO. Beim Einleiten von CO in eine Acetonitrillösung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ schlägt die Farbe der Reaktionslösung augenblicklich von tiefrot nach gelb um. IR-spektroskopisch läßt sich dabei die Bildung des $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ -Ions gemäß Gl. 10



anhand seiner ν_{CO} -Banden bei 1975, 1855, 1820 sowie 1770 cm^{-1} nachweisen (Abb. 4).

Diese rasche Reaktion läßt sich als Indiz dafür werten, daß $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ gern unter Anlagerung eines CO-Liganden ein $18e^-$ -konfiguriertes Komplexion bildet. Der vierte CO-Ligand in $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ ist jedoch nur sehr labil gebunden: Einleiten von N_2 in die Lösung führt unter CO-Abspaltung in wenigen Minuten quantitativ zur Rückbildung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexes.

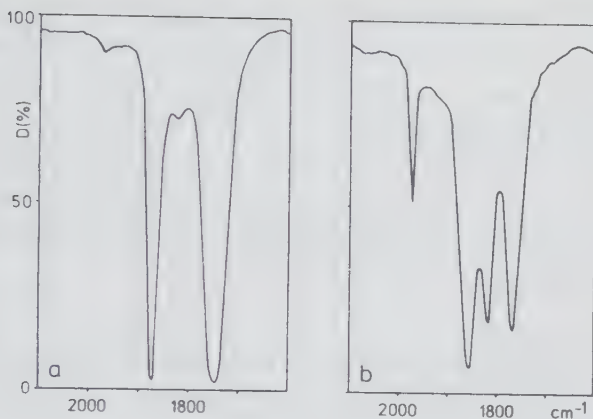


Abb. 4: ν_{CO} -Bereich von

a) $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ in CH_3CN

b) 2 min nach Einleiten von CO

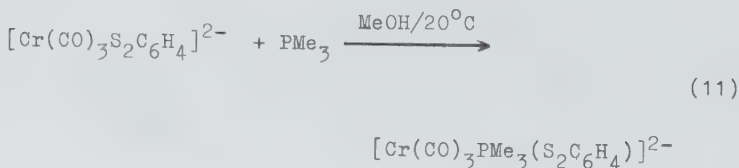
Nach 5 min Spülen der Lösung b mit N_2 wird Spektrum 4a zurückerhalten.

Die Isolierung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ erwies sich deswegen als schwierig; es läßt sich jedoch in analysenreiner Form erhalten, wenn man es gemäß Gl. 10 in MeOH darstellt und mit Ether ausfällt. Die ausfallenden gelben Kristalle müssen dabei stets unter CO-Gas gehandhabt, also mit CO trockengeblasen werden. Trocknen im Vakuum führt unter sofortiger Rotfärbung der Kristalle zu CO-Abspaltung und teilweiser Rückbildung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$. Die CO-Anlagerung bzw. -Abspaltung ist auch im festen Zustand reversibel, allerdings geht die

Anlagerung langsamer vonstatten als in Lösung; wenn man die roten Kristalle ein bis zwei Tage unter CO-Atmosphäre aufbewahrt, werden sie unter Bildung des $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Komplexes wieder gelb.

2.1.8. Umsetzungen von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ mit PMe_3 , N_2 , N_2H_4 bzw. C_2H_2

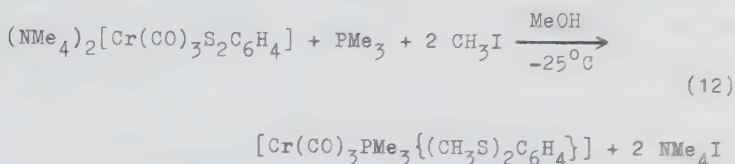
Um zu einem stabileren und besser charakterisierbaren Derivat zu gelangen, wurde $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ gemäß Gl. 11 auch mit PMe_3 umgesetzt.



Versetzt man dazu eine methanolische Lösung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ mit einem Überschuß von PMe_3 , schlägt die Farbe der Lösung praktisch momentan wie bei Gl. 10 von rot nach gelb um. IR-spektroskopisch lassen sich zwei neue ν_{CO} -Banden bei 1920 und 1825 cm^{-1} beobachten, die auf die Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{PMe}_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^{2-}$ hinweisen. Der PMe_3 -Ligand ist aber offensichtlich ähnlich labil wie der vierte CO-Ligand in $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ gebunden und wird leicht wieder abgespalten, denn beim

Aufarbeiten wird stets ausschließlich das Komplexsalz $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ zurückerhalten.

Um die Koordination von PMe_3 an das Chromzentrum in $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ chemisch abzusichern, wurde versucht, durch Alkylierung des o-Benzoldithiolat-Liganden gemäß Gl. 12 einen neutralen Komplex zu erhalten.

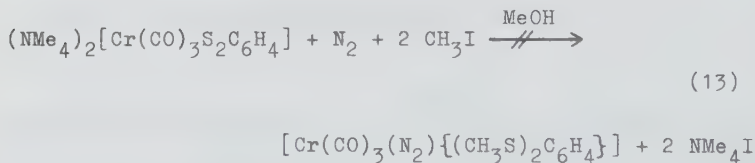


Beim Einsatz der stöchiometrischen Mengen von PMe_3 sowie CH_3I erhält man gelbes $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{PMe}_3\{(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$, das in Aceton, THF und Ether gut löslich ist und spektroskopisch (Tab. 2) sowie elementaranalytisch charakterisiert wurde. Das Massenspektrum (EI) der Verbindung zeigt als Peak mit der höchsten Intensität das Molekulation bei $m/e = 382$. Daneben erkennt man noch deutlich drei Peaks mit geringerer Intensität bei $m/e = 354$, 326 und 298, die sich den einzelnen CO-Abspaltungen zuordnen lassen. Ein weiteres Signal bei $m/e = 222$ entspricht einem $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4]^+$ -Ion.

Bei der Umsetzung nach Gl. 12 ist ein Überschuss von PMe_3 zu vermeiden, da sich in diesem Fall unter Substitution des Thioetherliganden der Neutralkomplex $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PMe}_3\{(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$

bildet [25], was IR-spektroskopisch (ν_{CO} -Banden in THF bei 1825 und 1925 cm^{-1}) und massenspektrometrisch (M^+ bei $m/e = 364$) bewiesen wurde.

Die aufgrund der Reaktionen gemäß Gl. 10 bzw. 11 zu folgende leichte Verfügbarkeit einer freien Koordinationsstelle in $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ und die Stabilisierung der gebildeten Produkte gemäß Gl. 12 gab Anlaß zu Versuchen, auch andere kleine Moleküle zu koordinieren, z.B. nach Gl. 13:



Die Versuche mit N_2 wie auch N_2H_4 unter verschiedenen Reaktionsbedingungen führten jedoch nur zur Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ neben nicht näher identifizierten, CO-freien, grünen Produkten.

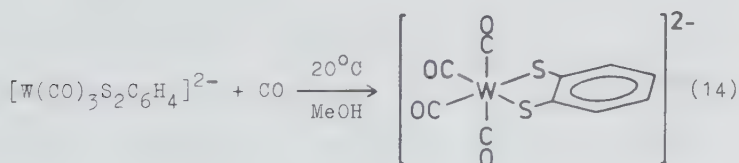
Offensichtlich bewirkt die Alkylierung des o-Benzoldithiolat-Liganden im $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ -Ion bei Abwesenheit geeigneter Liganden eine Destabilisierung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexes, und schließlich entsteht durch intermolekulare CO-Übertragung der stabile Neutralkomplex $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$. Dieser ließ sich leicht durch Vergleich der IR-Spektren mit dem nach Gl. 3 gewonnenen

Produkt identifizieren. Daneben konnte bei dieser Reaktion auch der freie Dithioether-Ligand $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4$ isoliert werden.

Bei Umsetzungen von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ mit N_2H_4 bzw. C_2H_2 in MeOH ohne zusätzliches CH_3I bei 20°C oder Siedetemperatur wird keinerlei Reaktion beobachtet. In beiden Fällen erhält man die Ausgangsverbindung unverändert zurück.

2.1.9. Synthese von $(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$

Setzt man $(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ in MeOH mit CO um, so stellt man fest, daß die Reaktivität gegenüber CO bei diesem Komplex wesentlich geringer ist als bei der analogen Chromverbindung. Erst mehrstündiges Rühren unter CO führt gemäß Gl. 14



zur vollständigen Bildung des $\text{W}(\text{CO})_4$ -Komplexes, der sich als $(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ in gelb-orangen Kristallen isolieren läßt. Die spektroskopischen Eigenschaften des Komplexsalzes sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die bei der entsprechenden Chromverbindung labile Koordination des

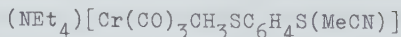
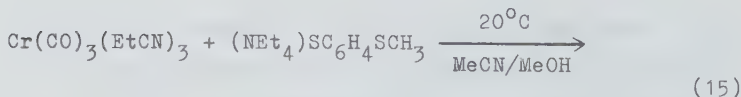
vierten CO-Liganden ist bei $(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ nicht zu beobachten; wenn es sich einmal gebildet hat, läßt es sich nicht nur problemlos isolieren, sondern ist auch in Lösung bei Raumtemperatur über längere Zeit stabil.

Führt man die Reaktion nach Gl. 14 in DMF durch, wird der gelb-orange Solvatkomplex $(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4] \cdot \text{DMF}$ erhalten.

2.1.10. Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ mit $\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}^-$

In Kap. 2.1.2. wurde erwähnt, daß bei der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit o-Methylthiobenzolthiolat, $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$, neben dem Hauptprodukt $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^-$ auch die Bildung eines $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexes beobachtet wird. Aufgrund der einfachen Synthesemöglichkeit für $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe aus $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ (vgl. Kap. 2.1.5.) wurde untersucht, ob auch mit dem gemischten Thioether-thiolat-Liganden, $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ ein dem $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ analoger Komplex zugänglich ist.

Bei der Umsetzung nach Gl. 15



bildet sich tatsächlich ein $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex, der aus der Reaktionslösung durch Zugabe von Et_2O ausgefällt werden kann. Das dabei erhältliche orange Pulver ist jedoch stets mit etwas $(\text{NEt}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ vermischt. Im KBr-IR-Spektrum weist der Komplex ν_{CO} -Banden bei 1880, 1765 und 1730 cm^{-1} auf. Die ^1H -NMR- und elementaranalytischen Daten der sorgfältig im HV getrockneten Substanz zeigen weiterhin, daß das Komplexsalz eine stöchiometrische Menge MeCN enthält. Anschließendes Umkristallisieren aus Aceton liefert ein orange-rotes, kristallines Produkt, das aufgrund seiner spektroskopischen und elementaranalytischen Daten einem Komplex der Zusammensetzung $(\text{NEt}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{Aceton})]$ entspricht. Mit $(\text{NMe}_4)\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$ in Acetonitril erhält man entsprechend $(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3(\text{MeCN})]$.

In Festsubstanz können diese Komplexe über längere Zeit unverändert aufbewahrt werden; in methanolischer Lösung hingegen stellt man nach einiger Zeit Zersetzung zu $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3]^-$ und grünen, carbonylfreien Produkten fest. Diese Beobachtung, sowie der feste Einbau von Aceton bzw. Acetonitril im Komplexsalz sprechen für einen oktaedrischen Komplex, in dem das Solvensmolekül die 6. Koordinationsstelle besetzt [26].

Diese Ergebnisse wie auch die relativ große Stabilität des $[\text{W}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ -Ions zeigen erneut, daß die Fünffach-koordination des Cr-Zentrums in $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ eindeutig einen Sonderfall darstellt. Ferner läßt sich

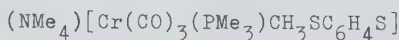
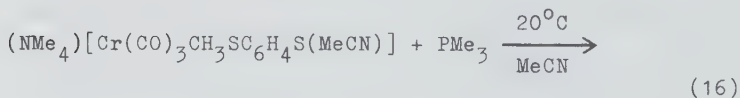
daraus ableiten, daß die Abnahme in der Stabilität der $[\text{M}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ -Komplexionen in der Reihe



nicht auf einen sterischen Effekt zurückgeführt werden kann, sondern im wesentlichen elektronischer Natur sein muß.

Im folgenden Versuch wurde geprüft, ob das offensichtlich koordinativ gebundene Solvensmolekül im Komplexsalz $(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{MeCN})]$ leicht durch einen stärkeren Liganden, wie z.B. PMe_3 , substituiert werden kann.

Die Umsetzung nach Gl. 16



mit stöchiometrischer Menge Phosphin führt in glatter Reaktion zur Bildung von $(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$, das nach Abziehen der Reaktionslösung zur Trockne aus Aceton kristallisiert werden kann.

Die gelben Kristalle zeigen im KBr-IR-Spektrum neben einer kleinen ν_{CO} -Bande bei 1990 cm^{-1} zwei breite Absorptionen bei 1885 und 1750 cm^{-1} ; in MeOH erscheinen

drei Banden bei 1900, 1795 und 1750 cm^{-1} (vgl. Tab. 2).
Das ^1H -NMR-Spektrum ist in Abb. 5 dargestellt.

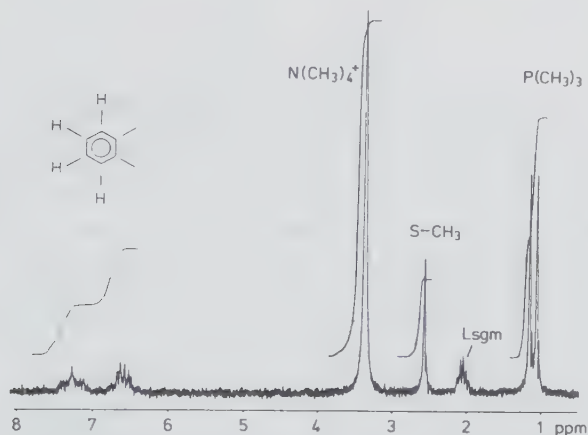


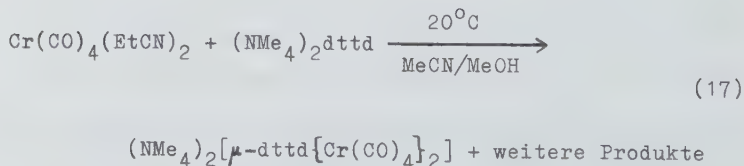
Abb. 5: ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$
in Aceton- d_6

Die Substanz ist im festen Zustand wenig, in Lösung dagegen sehr luftempfindlich, wobei sie sich von gelb nach grün verfärbt und schließlich wieder grüne, CO-freie Produkte ausfallen. Intermediär wird dabei IR-spektroskopisch die Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^-$ beobachtet, was darauf hindeutet, daß bei der Zersetzung zunächst bevorzugt der PMe_3 -Ligand abgespalten wird. Auch bei der Festsubstanz läßt sich aufgrund eines starken PMe_3 -Geruchs eine langsame Abspaltung des Phosphinliganden feststellen.

2.1.11. Umsetzungen von Cr(O)- bzw. W(O)-Carbonylkomplexen mit dem vierzähligen Schwefelliganden $\text{dttd-H}_2 = 2,3,8,9\text{-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathia-decan}$

Trotz der raschen und leichten Substitution von CO in Cr(CO)_6 gemäß Gl. 5 ließ sich eine weitere Substitution von CO unter Bildung von Cr(CO)_2 -Komplexen oder gar ausschließlich schwefelkoordinierten Cr(O)-Komplexen bislang ebensowenig wie bei W(CO)_6 bzw. Mo(CO)_6 erzielen. Versuche mit dem vierzähligen S-Liganden 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan, dttd-H_2 , und Cr(CO)_6 solche M(CO)_2 -Komplexe, z.B. $[\text{Cr(CO)}_2\text{dttd}]^{2-}$, zu erhalten, führten in siedendem n-Butanol neben unumgesetztem Cr(CO)_6 nur zu CO-freien, grünen Produkten. Um auszuschließen, daß sich eventuell ein intermediär gebildetes Komplexion $[\text{Cr(CO)}_2\text{dttd}]^{2-}$ bei der hohen Reaktionstemperatur sofort zersetzt hatte, wurden auch $\text{Cr(CO)}_4(\text{EtCN})_2$, $\text{Cr(CO)}_3(\text{EtCN})_3$ sowie $\text{W(CO)}_3(\text{EtCN})_3$ als Ausgangsverbindungen eingesetzt.

Bei der Reaktion nach Gl. 17



bildet sich ein zweikerniger Komplex der Zusammensetzung

$(\text{NMe}_4)_2[\mu\text{-dttd}\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}_2]$ in dem der Schwefelligand zwei $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Gruppen verbrückt (Abb. 6).

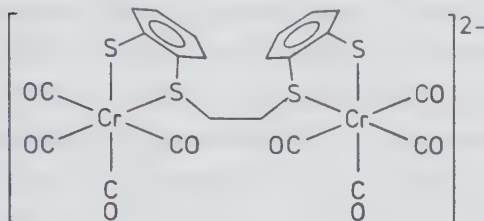


Abb. 6: Strukturvorschlag für $[\mu\text{-dttd}\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}_2]^{2-}$

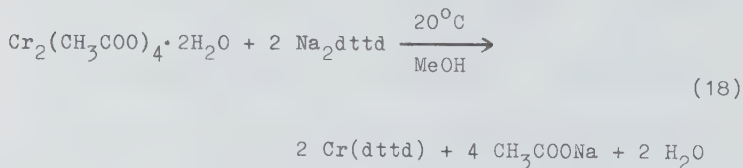
Die symmetrische Verbrückung läßt sich gut im ^1H -NMR-Spektrum anhand eines Singulett für die Ethylenbrücke bei 3,15 ppm erkennen. Weitere spektroskopische Daten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Versuche diesen Komplex in siedendem MeOH in Gegenwart von $(\text{NMe}_4)_2\text{dttd}$ zu spalten, ergaben wieder nur CO-freie Produkte, die nicht näher charakterisiert wurden. Anschließende Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ bzw. dem Wolframanalogen $\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ mit $(\text{NMe}_4)_2\text{dttd}$ führten zwar primär zur Bildung neuer $\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe, die IR-spektroskopisch in Lösung beobachtet wurden; sie erwiesen sich jedoch als instabil und lagerten alsbald unter Abscheidung CO-freier Produkte zu $\text{M}(\text{CO})_4$ -Komplexen um. Im Falle von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ konnte letztendlich das oben beschriebene $(\text{NMe}_4)_2[\mu\text{-dttd}\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}_2]$ isoliert werden.

2.1.12. Synthese und Eigenschaften von Cr(dttđ)

Bei den bisher beschriebenen Versuchen mit o-Benzoldithiol bzw. o-Methylthiobenzolthiol und auch mit dem vierzähligen Schwefelliganden dttđ-H₂ wurde nie die Bildung eines M(CO)₂-Komplexes beobachtet. Die Substitutionsreaktionen bei den eingesetzten Carbonylkomplexen führten bestenfalls zu M(CO)₃-Verbindungen; diese Komplexe erlaubten es nicht, durch Abspaltung von CO-Liganden freie Koordinationsstellen am Metall zu erzeugen und somit Weiterreaktionen der Metall-Schwefel-Zentren zu ermöglichen. Es war daher zu untersuchen, ob dies auf dem Weg über Cr(II)-Komplexe eher möglich sein würde. Für die Synthese dieser Cr(II)-Schwefelkomplexe wurden einfache Cr(II)-Verbindungen eingesetzt.

Bei der Reaktion von z.B. Cr₂(CH₃COO)₄·2H₂O oder CrSO₄·5H₂O mit Na₂dttđ in MeOH nach Gl. 18



erhält man nach Aufarbeiten der Reaktionslösung ein braunes Pulver, das sich mit der Summenformel Cr(dttđ) beschreiben läßt. Im KBr-IR-Spektrum zeigt die Verbin-

dung im wesentlichen die gleichen Absorptionen, die auch der freie dttd-Ligand aufweist. Eine weitere Charakterisierung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie oder Massenspektrometrie gelang nicht. Dies ist auf die paramagnetischen Eigenschaften und die Schwerflüchtigkeit der Substanz zurückzuführen. Obwohl $\text{Cr}(\text{dttd})$ möglicherweise eine mehrkernige Struktur besitzt, ist es relativ gut löslich in MeOH, THF und Aceton.

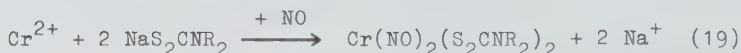
Um die Reaktionsfähigkeit von $\text{Cr}(\text{dttd})$ zu prüfen, wurde es mit kleinen Molekülen wie CO, N_2 und NH_3 umgesetzt, jedoch konnte bei keiner der durchgeführten Umsetzungen unter den verschiedensten Bedingungen eine Koordination des angebotenen Teilchens festgestellt werden. Auch gegenüber weiteren S-Liganden wie $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ erweist sich $\text{Cr}(\text{dttd})$ als unreaktiv und man erhält die Ausgangssubstanz unverändert zurück.

Da offensichtlich das $\text{Cr}(\text{II})$ -Zentrum in $\text{Cr}(\text{dttd})$ nicht in der Lage ist CO zu koordinieren, wurden schließlich Versuche unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt. Carbonylierungsversuche in Gegenwart von LiAlH_4 oder LiEt_3BH in THF lassen zwar optisch eine Reaktion anhand einer Farbänderung von braun nach grün erkennen, die Bildung eines Carbonylkomplexes wird aber ebenfalls nicht beobachtet. Die dabei isolierten grünen, CO-freien Produkte zeigen im KBr-IR-Spektrum nicht mehr die für den dttd^{2-} -Liganden typische $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingung der aromatischen Ringe bei 1570 cm^{-1} , sondern $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Absorptionen

bei 1555 und 1540 cm^{-1} , wie sie bei $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ -Komplexen beobachtet werden. Man muß folglich annehmen, daß bei dieser Reaktion eine Entalkylierung des dttd^{2-} -Liganden unter Bildung von $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ stattgefunden hat. Auf eine weitere Charakterisierung der entstandenen Produkte wurde deshalb auch in diesem Fall verzichtet.

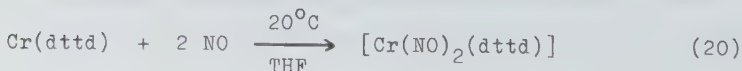
2.1.13. Umsetzung von $\text{Cr}(\text{dttd})$ mit NO

Wegen der besonderen Stabilität von M-NO-Bindungen [27] gegenüber M-CO-Bindungen und der bekannten Synthese für Dinitrosyl-chrom(II)-dithiocarbamat-Komplexe [28] nach Gl. 19



sollte in diesem Zusammenhang geprüft werden, ob sich mit $\text{Cr}(\text{dttd})$ der entsprechende edelgaskonfigurierte Dinitrosylkomplex $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{dttd})]$ synthetisieren läßt. Das komplexgebundene NO soll dabei im folgenden, wie auch das freie NO, als neutraler $3e^-$ -Donorligand aufgefaßt werden.

Beim Einleiten von NO-Gas in eine Lösung von $\text{Cr}(\text{dttd})$ in THF gemäß Gl. 20

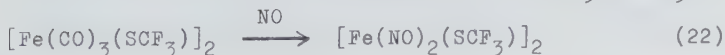
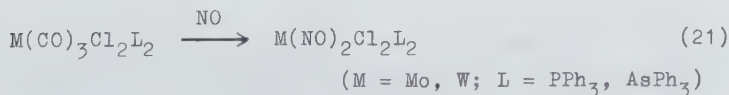


läßt sich IR-spektroskopisch tatsächlich anhand der ν_{NO} -Banden bei 1720 und 1825 cm^{-1} die Bildung von $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{dttd})]$ beobachten. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man ein dunkelbraunes Pulver, dessen KBr-IR-Spektrum zwei breite ν_{NO} -Absorptionen bei 1710 und 1820 cm^{-1} aufweist. Die so erhaltene Substanz zeigt elementaranalytisch jedoch stets zu geringe Stickstoffwerte, was zu der Annahme führt, daß bei der Umsetzung nach Gl. 20 ein Gemisch aus $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{dttd})]$ und unumgesetzten $\text{Cr}(\text{dttd})$ erhalten wird. Versuche dieses Substanzgemisch durch Umkristallisieren zu trennen schlugen bislang fehl. Auch eine Chromatographie über SiO_2 führte nicht zum Erfolg; man erhält dabei nur NO-freie Produkte.

Eine andere Synthese für $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{dttd})]$ wird in Kap. 2.1.15. beschrieben.

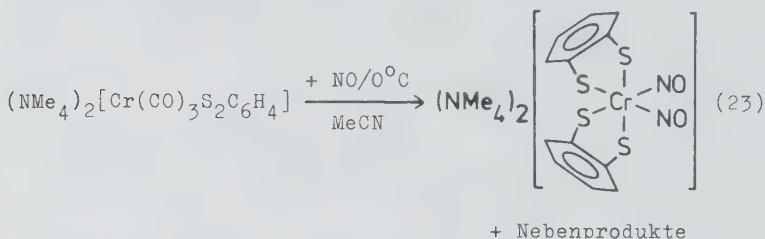
2.1.14. Umsetzung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ mit NO

Schon seit längerer Zeit sind Reaktionen bekannt, bei denen 3 CO- durch 2 NO-Liganden substituiert werden können wie z.B. nach Gl. 21 bzw. 22 [29, 30].



Es wurde daher getestet, ob eine derartige Umsetzung mit $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ ebenfalls einen entsprechenden Dinitrosylkomplex liefert.

Wenn man $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ in Acetonitril bei 0°C mit NO behandelt, so läßt sich IR-spektroskopisch anhand einer Abnahme der ν_{CO} -Banden der Ausgangsverbindung und des Auftretens zweier ν_{NO} -Banden bei 1760 und 1630 cm^{-1} eine rasche Reaktion erkennen. Das zunächst vermutete Komplexsalz $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ erhält man dabei allerdings nicht, sondern es bildet sich gemäß Gl. 23



ein cis-Dinitrosyl-bis(o-Benzoldithiolato)chrom(II)-Komplex. Das NMe_4^+ -Salz läßt sich als amorphes Rohprodukt aus der Reaktionslösung mittels Et_2O ausfällen und wird nach anschließendem, bisweilen mehrfachen Umkristallisieren aus MeOH analysenrein in Form dunkelrot-violetter Mikrokristalle erhalten.

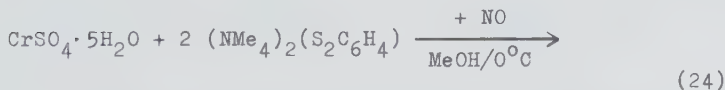
Das Komplexsalz $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ ist in MeOH und MeCN mäßig, in H_2O hingegen gut löslich. Im KBr-IR-Spektrum findet man zwei etwas breitere ν_{NO} -Absorptionen

bei 1740 und 1620 cm^{-1} ; das ^1H -NMR-Spektrum in D_2O zeigt im richtigen Intensitätsverhältnis die aromatischen Protonen des S-Liganden bei 7,25 bzw. 6,85 ppm, sowie die Protonen des NMe_4^+ bei 3,2 ppm (Tab. 3).

2.1.15. Weitere Versuche zur Darstellung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$; Synthese von $[\text{Cr}(\text{NO})_2\text{dttd}]$

Das nach Gl. 23 erhaltene $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, welches durch Oxidation des $\text{Cr}(\text{O})$ -Zentrums in $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ entsteht (dabei wirkt NO offensichtlich gleichzeitig als Oxidationsmittel), konnte nur in mäßigen Ausbeuten nach oft mühsamen Umkristallisationsversuchen analysenrein erhalten werden. Es lag daher nahe, die Synthese von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ auch auf anderen Wegen zu versuchen.

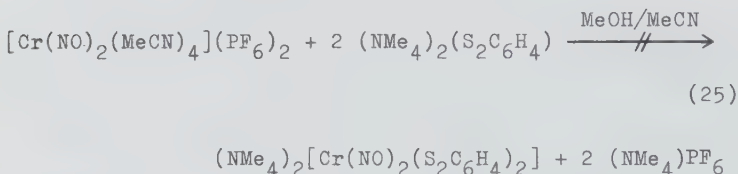
Bei einer daraufhin durchgeführten Umsetzung von CrSO_4 mit $(\text{NMe}_4)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$ in Gegenwart von NO gemäß Gl. 24



wird jedoch nur in Spuren (IR-spektroskopisch) die Bildung des gewünschten Komplexes beobachtet. Als Haupt-

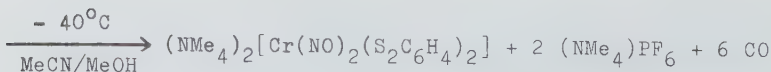
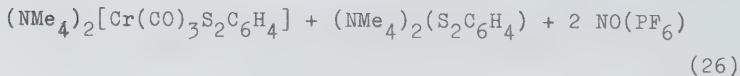
produkt wurden bei dieser Umsetzung nur nitrosylfreie, nicht weiter charakterisierte Substanzen erhalten.

Auch die von Connolly und Dahl beschriebene Methode zur Synthese des Dithiocarbamat-Komplexes $\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ aus $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ ^[31] führt mit o-Benzoldithiolat gemäß Gl. 25



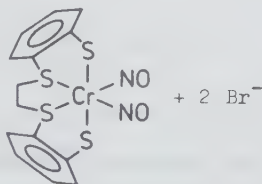
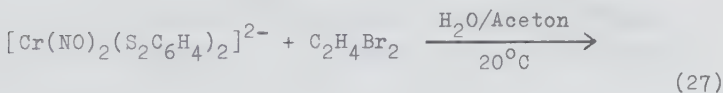
nicht zum Erfolg. Ähnlich wie bei der Umsetzung nach Gl. 24 werden nur weitgehend nitrosylfreie Produkte isoliert. Die Bildung von $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ läßt sich hier nicht nachweisen.

Gute Ergebnisse erhält man dagegen, wenn man den Cr(0)-Komplex $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ in Gegenwart von $(\text{NMe}_4)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ gezielt mit NO^+ bei -40°C nach Gl. 26 oxidiert.



Nach Abziehen der Reaktionslösung zur Trockne erhält man ein graues Pulver, das als Hauptprodukt den gewünschten Dinitrosylkomplex (ν_{NO} -Banden bei 1620 bzw. 1740 cm^{-1}) enthält; daneben werden noch weitere ν_{NO} -Banden bei 1765 und 1650 cm^{-1} beobachtet, die bisher nicht zugeordnet werden konnten. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ läßt sich mit H_2O aus dem grauen Rohprodukt extrahieren. Da die Isolierung des Komplexsalzes in kristalliner Form auch hier Schwierigkeiten bereitete, wurde die Lösung von $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ gleich für eine weitere Umsetzung verwendet.

Setzt man diese tiefrote Lösung nach Zusatz von etwas Aceton gemäß Gl. 27 mit 1,2-Dibromethan um,



so läßt sich wie beim Einsatz von vorher isoliertem $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ in einer "Template"-Reaktion durch verbrückende Alkylierung der beiden Benzoldithiolat-Liganden der neutrale cis-Dinitrosylkomplex $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{dttd})]$ synthetisieren. Er fällt nahezu quantitativ in

orangeroten Kristallen direkt aus der Reaktionslösung aus.

Die ν_{NO} -Absorptionen des Komplexes liegen im KBr-IR-Spektrum bei 1810 und 1695 cm^{-1} ; in CH_2Cl_2 verschieben sie sich nach 1825 und 1715 cm^{-1} . Das ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 (Abb. 7) zeigt für die aromatischen Protonen ein Multipllett bei 7,25 ppm und für die C_2H_4 -Protonen der Ethylenbrücke ein Multipllett bei 3,25 ppm.

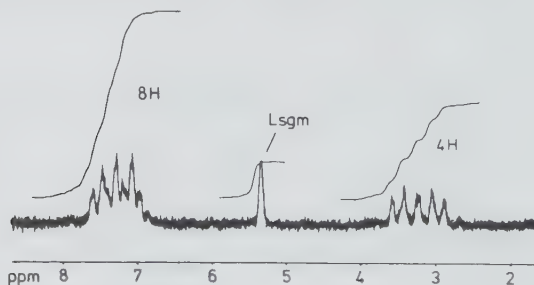


Abb. 7: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{dttd})]$ in CD_2Cl_2

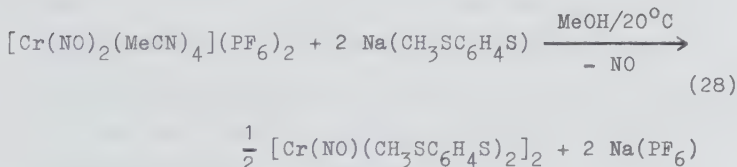
Im Massenspektrum (EI) hat $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{dttd})]$ ein sehr übersichtliches Fragmentierungsverhalten: Das Signal des Molekülions bei $m/e = 420$ tritt mit geringer Intensität auf, während die Signale des $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{dttd})]^+$ -Ions bei $m/e = 390$ und des $[\text{Cr}(\text{dttd})]^+$ -Ions bei $m/e = 360$ eine mittlere Intensität aufweisen. Das Signal mit der höchsten Intensität bei $m/e = 332$ entspricht einem $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$ -Ion. Offensichtlich werden nicht nur die beiden NO-Liganden leicht abgespalten, sondern ebenso

leicht auch der dttd-Ligand unter C_2H_4 -Eliminierung ent-alkyliert. Dies steht im Einklang mit früheren Ergebnissen bei $[Ru(dttd)]$ -Komplexen [32].

2.1.16. Umsetzungen von $[Cr(NO)_2(MeCN)_4](PF_6)_2$ mit $CH_3SC_6H_4S^-$ und $dttd^{2-}$

Trotz der negativen Ergebnisse bei der Umsetzung von $[Cr(NO)_2(MeCN)_4](PF_6)_2$ mit $C_6H_4S_2^{2-}$ (Kap. 2.1.15.) war nicht auszuschließen, daß mit dem gemischten Thioether-thiolat-Liganden $CH_3SC_6H_4S^-$ der Neutralkomplex $[Cr(NO)_2-(CH_3SC_6H_4S)_2]$ gebildet wird.

Beim Syntheserversuch nach Gl. 28



erhält man jedoch einen zweikernigen Nitrosylkomplex der Zusammensetzung $[Cr(NO)(CH_3SC_6H_4S)_2]_2$. Die gelbbraune Substanz zeigt im KBr-IR-Spektrum eine ν_{NO} -Bande bei 1680 mit Schulter bei 1670 cm^{-1} . Im Massenspektrum (FD) erkennt man neben dem M^+ -Ion bei $m/e = 784$ noch ein Signal bei $m/e = 392$, das der monomeren Einheit entspricht. Das 1H -NMR-Spektrum in Aceton- d_6 weist die

C_6H_4 -Protonen als Multiplett bei 7,2 ppm, sowie die S-CH_3 -Protonen als Singulett bei 2,5 ppm auf. Der offensichtlich diamagnetische Komplex könnte folglich die in Abb. 8 angegebene Struktur aufweisen.

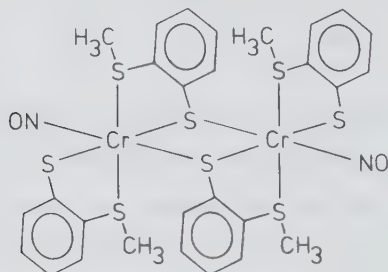


Abb. 8: Strukturvorschlag für $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]_2$

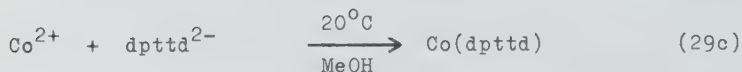
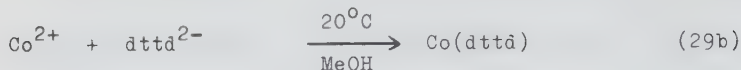
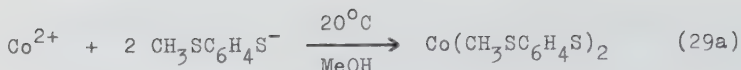
Bei der Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ mit dem vierzähligen Schwefelliganden dttd^{2-} konnte ebenfalls die Bildung eines NO-Komplexes mit einer ν_{NO} -Bande bei 1675 cm^{-1} nachgewiesen werden. Die Vermutung, daß es sich dabei um den entsprechenden zweikernigen Komplex $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{dttd})]_2$ handelt, konnte aber bisher weder elementaranalytisch noch massenspektrometrisch bestätigt werden.

2.2. Synthesen und Reaktionen von schwefelkoordinierten Kobalt- und Nickelkomplexen

Wie die Synthese von $[\text{Fe}(\text{dttd})(\text{CO})_2]$ oder $[\text{Fe}(\text{ttd})(\text{CO})_2]$, $\text{ttd}^{2-} = 1,4,7,10\text{-Tetrathiadecan}(-2)$, gezeigt hat [33], lassen sich durch die Kombination von M(II) -Zentren mit Thioether-thiolat-Liganden am Metallzentrum ähnliche elektronische Verhältnisse erzeugen wie bei der Koordination von Phosphinliganden an M(O) -Zentren. Die Übertragung dieser Überlegung auf Kobalt und Nickel veranlaßte die Synthese schwefelkoordinierter Co(II) - bzw. Ni(II) -Komplexe mit den Liganden *o*-Methylthiobenzolthiolat, $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$, dem vierzähligen Liganden dttd^{2-} , sowie dem fünfzähligen Liganden $\text{dpttd}^{2-} = 2,3,11,12\text{-Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan}(-2)$. Im folgenden Schritt sollte dann die Reaktivität dieser Komplexe gegenüber CO und anderen kleinen Molekülen getestet werden.

2.2.1. Synthese von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$, $\text{Co}(\text{dttd})$ und $\text{Co}(\text{dpttd})$

Die Schwefelkomplexe $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$, $\text{Co}(\text{dttd})$ und $\text{Co}(\text{dpttd})$ sind zugänglich, wenn man $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in MeOH mit dem entsprechenden Na-Salz des Liganden nach Gl. 29 umsetzt.



Die durchwegs dunkel gefärbten Komplexverbindungen fallen direkt aus der Reaktionslösung aus und sind nach Filtrieren, Waschen mit MeOH und Trocknen im HV meist analysenrein. Die erhaltenen Schwefelkomplexe wurden IR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisiert.

Im KBr-IR-Spektrum zeigen diese Kobaltkomplexe im wesentlichen die gleichen Absorptionen, die auch der entsprechende freie Ligand aufweist. Im Massenspektrum (FD) von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ findet man neben dem Molekülion bei $m/e = 369$ auch einen Peak bei $m/e = 738$, der einer dimeren Einheit $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]_2^+$ zugeordnet werden kann. Es läßt sich daraus ableiten, daß $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ vermutlich ähnlich wie die 1,2-Dithiolenkomplexe, z.B. das Komplexion $[\text{Co}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_4]^{2-}$ [34], eine zweikernige Struktur besitzt (Abb. 9). Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Tatsache, daß sich der formal $15e^-$ -konfigurierte Komplex $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$, der gut löslich in THF, CH_2Cl_2 , Toluol und DMF ist, ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen

läßt, also diamagnetisch ist. Man findet die aromatischen Protonen als zwei Signalgruppen bei 7,35 und 7,05 ppm, sowie die S-CH₃-Protonen als Singulett bei 2,35 ppm.

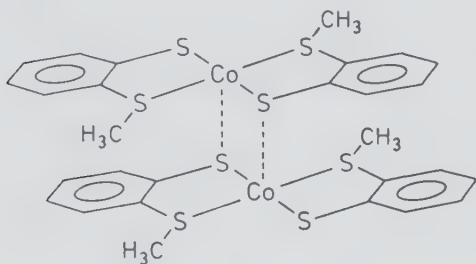
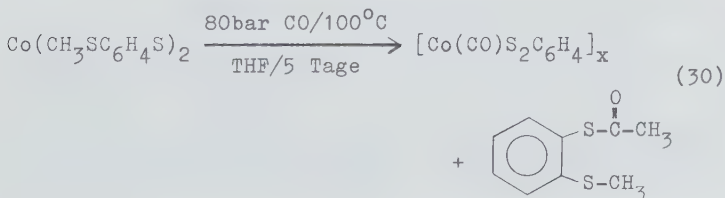


Abb. 9: Strukturvorschlag für $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]_2$

Die Komplexe $\text{Co}(\text{dtttd})$ und $\text{Co}(\text{dpttd})$ ließen sich hingegen nicht NMR-spektroskopisch vermessen, da sie in allen gängigen Lösungsmitteln nur mäßig oder nicht löslich sind.

2.2.2. Umsetzung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit CO

Unter Normalbedingungen reagiert $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ nicht mit CO. Erst eine mehrtägige Behandlung unter energiereichen Bedingungen bei 100°C und 80 bar CO im Autoklaven führt zu einer Umsetzung gemäß Gl. 30.



Die Reaktionsprodukte konnten durch Chromatographie in Toluol über SiO_2 getrennt und anschließend charakterisiert werden. Die dabei aus der ersten Fraktion erhaltenen schwarzen Kristalle zeigen im KBr-IR-Spektrum neben einer aufgespaltenen ν_{CO} -Bande bei $2020/2050 \text{ cm}^{-1}$ nur noch die typischen Banden für einen koordinierten $\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$ -Liganden, und sie konnten elementaranalytisch als ein Komplex der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{CO})\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]_x$ identifiziert werden. Die Felddesorptions(FD)-Massenspektren dieses Komplexes weisen ein Signal bei $m/e = 681$ auf, woraus gefolgert werden kann, daß $x = 3$ ist und die Verbindung als dreikerniger Komplex der Formel $[\text{Co}(\text{CO})\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]_3$ vorliegt. Dieser dürfte somit eine ähnliche Struktur aufweisen wie $[\text{Co}(\text{CO})\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]_3$ [35], das bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Bis-(trifluoromethyl)-dithieten [36] erhalten wird (Abb. 10).

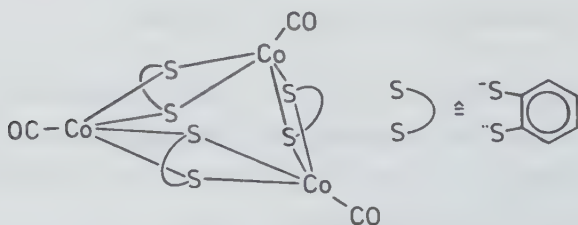


Abb. 10: Strukturvorschlag für $[\text{Co}(\text{CO})\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]_3$

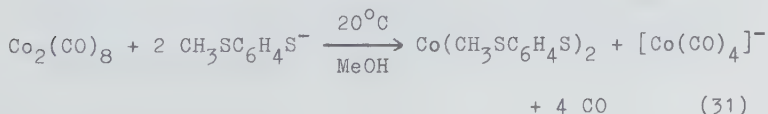
Das organische Produkt in Gl. 30 wurde aus einer weiteren Fraktion isoliert. Es konnte durch IR-, ^1H -NMR- und Massenspektrum sowie durch Elementaranalyse eindeutig identifiziert werden.

Bei den energischen Reaktionsbedingungen finden also Methylgruppen- und CO-Übertragungen auf den Methylthiobenzolthiolat-Liganden statt; sie verlaufen – insbesondere wegen der Bildung der Acetyl-S-Gruppe – wahrscheinlich Co-katalysiert. Über den genaueren Mechanismus läßt sich bislang jedoch nichts aussagen.

Da bei der anschließenden Umsetzung von $\text{Co}(\text{dttd})$ mit CO im Autoklaven als CO-Komplex ebenfalls nur $[\text{Co}(\text{CO})\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]_3$ isoliert werden konnte, wurde auf einen entsprechenden Versuch mit $\text{Co}(\text{dpttd})$ verzichtet.

Wie sich gezeigt hat, wird bei der Reaktion von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit CO kein direktes CO-Addukt erhalten. Es wurde deshalb auch untersucht, ob $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ eventuell unter reduzierenden Bedingungen, z.B. in Gegenwart von LiAlH_4 , in der Lage ist CO zu koordinieren. Ein dabei zu erwartendes $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{CO}]^-$ -Ion konnte jedoch nicht nachgewiesen werden; vielmehr führten diese Versuche immer zur Bildung des $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Ions als Endprodukt, das anhand seiner scharfen ν_{CO} -Absorption in THF bei 1890 cm^{-1} identifiziert wurde.

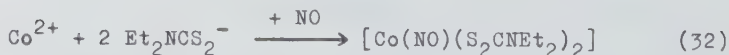
Auch aus Co(O)-Verbindungen wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ lassen sich keine schwefelkoordinierten Carbonylkomplexe erhalten. Man beobachtet hierbei eine Disproportionierungsreaktion gemäß Gl. 31,



bei der unter CO-Entwicklung einerseits der Co(II)-Komplex $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ gebildet wird und andererseits IR-spektroskopisch wiederum das $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Ion nachgewiesen werden kann.

2.2.3. Umsetzung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit NO

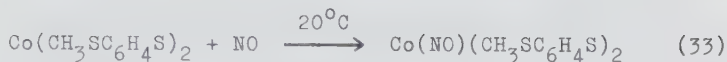
Die Umsetzungen von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit CO führen unter energischen Bedingungen zwar zur Bildung eines schwefelkoordinierten Kobalt-Carbonyl-Komplexes der Summenformel $[\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CO})]_3$, ein einfaches Anlagerungsprodukt ist dabei jedoch nicht zu beobachten, auch nicht unter reduzierenden Bedingungen. Es galt deshalb zu prüfen, ob $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$, das formal einen $15e^-$ -Komplex darstellt, mit dem $3e^-$ -Donorliganden NO ein stabiles Addukt, wie z.B. den edelgaskonfigurierten Nitrosylkomplex $[\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ bildet. Dabei war bekannt, daß ein Nitrosyl-bis(dithiocarbamat)-kobalt(II)-Komplex gemäß Gl.32 synthetisiert werden kann [28].



Dieser Komplex, der eine ν_{NO} -Bande bei 1623 cm^{-1} aufweist, ist nur äußerst schwierig zu isolieren und zersetzt sich beim Umkristallisieren.

Behandelt man nun eine Lösung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ in THF

mit NO gemäß Gl. 33,



so läßt sich zwar keine besondere Farbänderung der dunkelbraunen Lösung beobachten, jedoch erkennt man bereits nach kurzer Zeit IR-spektroskopisch eine Reaktion. Es treten dabei allerdings neben der ν_{NO} -Bande bei 1635 cm^{-1} , die mit einem Komplex der Formel $\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ zu vereinbaren ist, noch zwei zusätzliche, intensive ν_{NO} -Absorptionen bei 1835 und 1775 cm^{-1} auf, die auf die Entstehung weiterer Produkte hinweisen.

Um die verschiedenen Reaktionsprodukte zu isolieren und zu charakterisieren, wurde eine Chromatographie der Reaktionslösung in CH_2Cl_2 über SiO_2 bei -30°C durchgeführt, wobei nacheinander eine braune sowie eine blaue Fraktion aufgefangen werden konnten: Die erste, braune Fraktion zeigte dabei nach wie vor die drei ν_{NO} -Banden bei $1835, 1775$ und 1635 cm^{-1} , jedoch mit unterschiedlichen Intensitäten im Vergleich zur Reaktionslösung. Es ließ sich daraus ableiten, daß offensichtlich zwei verschiedene Nitrosylkomplexe für diese drei ν_{NO} -Banden verantwortlich sind. Aus dieser Fraktion konnte nach Einengen durch Zugabe von Hexan und Kühlen auf -25°C eine schwarzbraune, kristalline Substanz erhalten werden, welche als der in Gl. 33 formulierte Nitrosylkom-

plex $\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ spektroskopisch und elementaranalytisch identifiziert wurde.

Im FD-Massenspektrum findet man neben dem Molekülion bei $m/e = 399$ einen weiteren Peak bei $m/e = 488$, der einem Ion der Zusammensetzung $[\text{Co}_2(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^+$ entspricht. Diese Teilchen, das nur im Massenspektrum zu beobachten ist, bildet sich vermutlich erst bei der Messung aufgrund einer Zersetzungsreaktion. Das im festen Zustand stabile $\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ zeigt im KBr-IR-Spektrum – ähnlich wie $\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ – eine sehr tiefliegende ν_{NO} -Absorption bei 1610 cm^{-1} , was darauf hindeutet, daß dieser fünffach koordinierte Komplex ebenfalls eine quadratisch-pyramidale Struktur mit gewinkelter Co-N-O-Bindung (Abb. 11) besitzt [37].

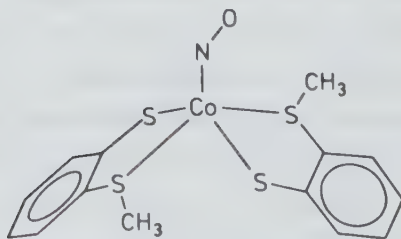


Abb. 11: Strukturvorschlag für $\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$

Will man diesen Nitrosylkomplex z.B. in THF IR-spektroskopisch vermessen, so zeigt eine frisch bereitete Lösung zunächst – wie erwartet – nur eine ν_{NO} -Absorption bei 1635 cm^{-1} (Abb. 13a). Diese Bande wird jedoch allmählich

kleiner und es tauchen wieder die ν_{NO} -Banden bei 1835 und 1775 cm^{-1} auf. Nach etwa 30 min ist schließlich keine Veränderung mehr zu beobachten und man erhält ein Spektrum, das in etwa dem der ursprünglichen Reaktionslösung entspricht (Abb. 13b). Dieses Ergebnis läßt sich nur so deuten, daß $\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ in Lösung nicht stabil ist und sich bis zu einem Gleichgewichtszustand in einen Dinitrosylkomplex umwandelt. Vermutlich aus diesem Grund ließ sich bislang kein ^1H -NMR-Spektrum erhalten, das ausschließlich die für $\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ zu erwartenden Signale aufweist.

Die Isolierung des zweiten Nitrosylkomplexes gelang schließlich aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit. Während $\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ in Hexan unlöslich ist, konnte der Dinitrosylkomplex aus Hexan bei -78°C kristallisiert werden. Das so erhaltene, ebenfalls fast schwarze Produkt erwies sich als ein Kobalt(I)-Komplex der Formel $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$, der ebenso wie $\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ edelgaskonfiguriert ist. Er zeigt im KBr-IR-Spektrum ν_{NO} -Absorptionen bei 1820 und 1780 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1765 cm^{-1} ; in THF treten diese Absorptionen bei 1835 und 1775 cm^{-1} auf (Abb. 13c). Das ^1H -NMR-Spektrum in Aceton- d_6 (Abb. 12) weist die aromatischen Protonen als zwei Signalgruppen bei 7,5 und 7,0 ppm sowie die S- CH_3 -Protonen als Singulett bei 2,75 ppm auf. Im EI-Massenspektrum von $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ läßt sich bereits bei Raumtemperatur das Molekülion bei $m/e = 274$ nach-

weisen; daneben treten mit fast gleicher Intensität bei $m/e = 244$, 214 und 199 Fragmentierungsprodukte auf, die durch NO-Abspaltung bzw. Methyl-Abspaltung am S-Liganden erzeugt werden.

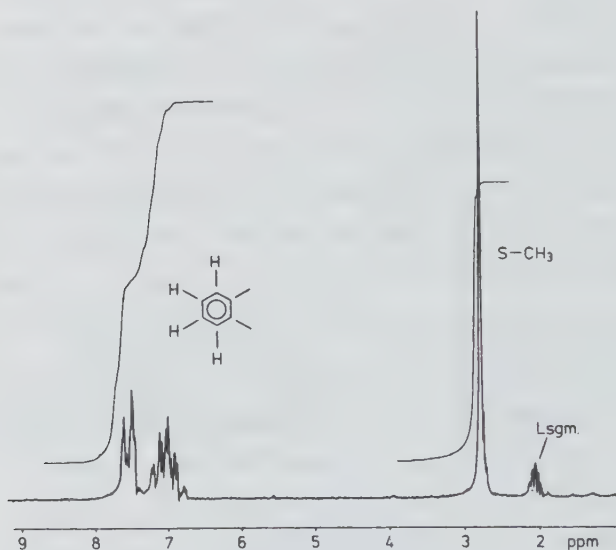


Abb. 12: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$

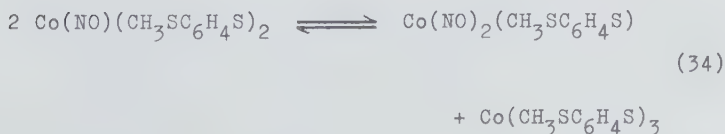
Aufgrund der vorliegenden Daten läßt sich für den vierfach-koordinierten Kobalt(I)-Komplex $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ sowohl eine quadratisch-planare (d^8), als auch eine tetraedrische Struktur diskutieren.

Um näheren Aufschluß über den Reaktionsablauf bei der Umsetzung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit NO zu erhalten, wurde auch die zweite, blaue Fraktion, die sich bei der Chro-

matographie eluieren läßt, näher untersucht. Die daraus isolierbare, grüne Substanz konnte ebenfalls vollständig charakterisiert werden; es handelt sich um den sechsfach koordinierten Kobalt(III)-Komplex $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3$.

Außer diesen Co-Komplexen wird jedoch bei der in Gl. 33 formulierten Umsetzung noch ein weiteres Produkt gebildet. Bei einem Versuch, $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ ohne vorherige Chromatographie aus der zur Trockne abgezogenen Reaktionslösung mittels Hexan zu extrahieren und bei -78°C zu kristallisieren, wurden auch farblose Kristalle erhalten, die als das Disulfid $(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)$ identifiziert wurden. Die Isolierung von analysenreinem $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ gelingt hierbei ebenfalls erst nach Chromatographie über SiO_2 .

Die beobachtete Umlagerung des Kobalt(II)nitrosylkomplexes $\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ in den Kobalt(I)dinitrosylkomplex $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ sowie die Isolierung der Kobalt(III)-verbindung $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3$ ließen vermuten, daß diese drei Komplexe durch die Gleichgewichtsreaktion Gl. 34 miteinander verknüpft sind.



Dies konnte bestätigt werden durch eine Umsetzung von $\text{Co(NO)}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ mit $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3$ in THF, bei der IR-spektroskopisch die Bildung von $\text{Co(NO)}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ nachweisbar ist (Abb. 13d); das dabei erhaltene Spektrum ist praktisch identisch mit Abb. 13b.

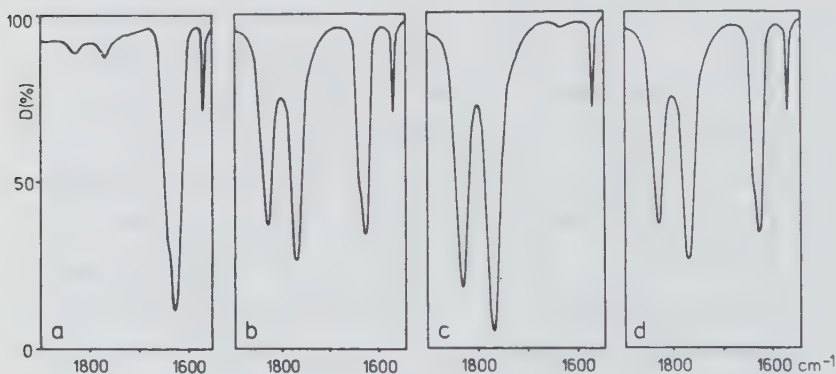
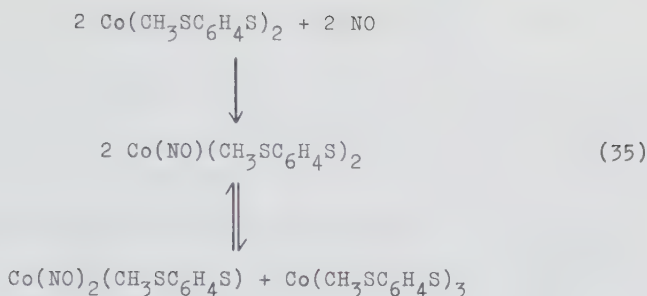


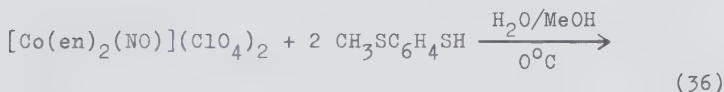
Abb. 13: ν_{NO} -Bereich von

- a) $\text{Co(NO)}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ frisch in THF gelöst
- b) gleiche Lösung wie a) nach 30 min
- c) $\text{Co(NO)}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ in THF
- d) äquimolare Lösung von $\text{Co(NO)}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ und $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3$ in THF

Faßt man die oben beschriebenen Ergebnisse, die bei der Umsetzung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit NO erhalten wurden, zusammen, so läßt sich ein Reaktionsablauf formulieren, wie er in Gl. 35 dargestellt ist. Dabei bleibt allerdings bislang ungeklärt, welche zusätzliche Reaktion zur Bildung des Disulfides $(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)$ führt.



Um zu prüfen, ob $\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$, das bei der Umsetzung nach Gl. 33 nur schwierig in reiner Form zu isolieren ist, auf anderem Wege leichter zugänglich ist, wurde eine Synthese gemäß Gl. 36 versucht.



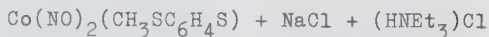
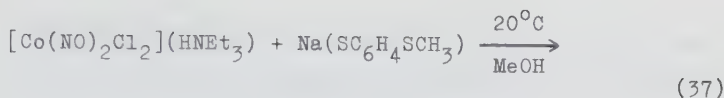
In dem dabei direkt aus der Reaktionslösung ausfallenden, schwarzbraunen Feststoff ließ sich zwar eine Anreicherung von $\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ erzielen, jedoch war auch hier gleichzeitig wieder die Bildung von $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3$ und $(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)$ zu beobachten. Die Auftrennung dieses Produktgemisches war wie oben nur chromatographisch möglich.

2.2.4. Direkte Synthese für $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$

Dinitrosyl-kobalt(I)-Komplexe wie z.B. $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ oder $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]^-$ sind bislang in der Literatur nur mit Coliganden wie Phosphinen, Aminen oder Halogenen beschrieben [38, 39]. Schwefelkoordinierte Dinitrosyl-kobalt(I)-Komplexe wie $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ dagegen existierten bisher nicht. Nachdem dieser Komplex bei den in Kap. 2.2.3. beschriebenen Methoden stets nur im Gemisch mit anderen Komplexen anfällt, lag es nahe, einen anderen Syntheseweg für diesen neuen Typ von $\text{Co}(\text{NO})_2$ -Komplexen zu suchen.

Versuche $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ aus $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ und NO in Gegenwart eines Reduktionsmittels wie NaBH_4 zu erhalten, führten nur zu einem Teilerfolg; zwar konnte die Bildung von $\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ und $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3$ weitgehend zurückgedrängt werden, das Disulfid ($\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$) bildete sich jedoch nach wie vor. Da sich dieses nicht durch Kristallisation von $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ abtrennen läßt, war letztendlich auch hier eine Chromatographie unumgänglich.

Eine wesentlich einfachere Synthesemethode für $\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ wurde schließlich in der Umsetzung nach Gl. 37 gefunden, die nahezu ohne Nebenreaktionen abläuft.

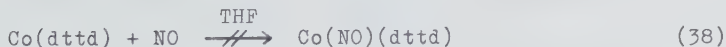


Der Dinitrosylkomplex wird dabei nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum mit Hexan extrahiert und bei -25°C kristallisiert.

2.2.5. Umsetzung von $\text{Co}(\text{dttd})$ mit NO

Die Umsetzung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit NO , die wahrscheinlich primär zur Bildung von $\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ führt, hatte gezeigt, daß aufgrund von Folgereaktionen ein kompliziertes Substanzgemisch erhalten wird. Da derartige Folgereaktionen mit dem Kobaltkomplex $\text{Co}(\text{dttd})$ nicht zu erwarten waren, wurde untersucht, ob dieser Komplex beim Behandeln mit NO ein stabiles Addukt, wie $\text{Co}(\text{NO})(\text{dttd})$, liefert.

Bei der daraufhin durchgeführten Umsetzung gemäß Gl. 38



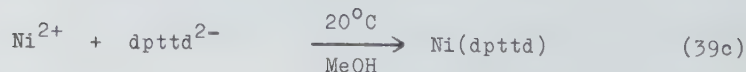
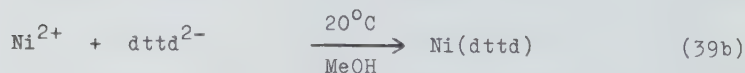
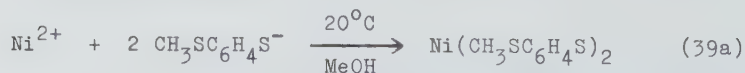
wird jedoch überraschenderweise keine entsprechende Reaktion beobachtet. Selbst bei mehrtägigem Rühren unter

NO-Atmosphäre bleibt die Ausgangsverbindung weitgehend unverändert. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß der bei einer fünffachen Koordination notwendige Übergang von quadratischer zu quadratisch-pyramidalen Konfiguration für das relativ starre Gerüst des ans Kobaltzentrum gebundenen dttd^{2-} -Liganden energetisch ungünstig ist. Dies steht im Einklang mit einer Umsetzung von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO})](\text{ClO}_4)_2$ mit dttd^{2-} , bei der ausschließlich $\text{Co}(\text{dttd})$ isoliert wurde.

Ebenso unreaktiv wie $\text{Co}(\text{dttd})$ zeigte sich $\text{Co}(\text{dpttd})$ gegenüber NO.

2.2.6. Synthese von $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$, $\text{Ni}(\text{dttd})$ und $\text{Ni}(\text{dpttd})$

Analog der Synthesen nach Gl. 29 lassen sich die Komplexe $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ [40], $\text{Ni}(\text{dttd})$ und $\text{Ni}(\text{dpttd})$ durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit dem entsprechenden Na-Salz des Liganden in MeOH gemäß Gl. 39 erhalten.

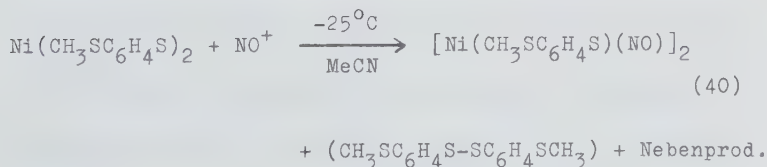


Sie fallen meist kristallin direkt aus der Reaktionslösung aus und sind nach dem Filtrieren, Waschen mit MeOH und Trocknen im HV analysenrein. Alle drei Komplexverbindungen wurden IR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie elementaranalytisch charakterisiert. Ein ^1H -NMR-Spektrum ließ sich nur von $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ aufnehmen, da die Komplexe $\text{Ni}(\text{dttd})$ und $\text{Ni}(\text{dpttd})$, ähnlich wie $\text{Co}(\text{dttd})$ und $\text{Co}(\text{dpttd})$, in allen gängigen Lösungsmitteln nur sehr mäßig bis gar nicht löslich sind.

2.2.7. Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit NO^+

Frühere Versuche, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ bzw. $\text{Ni}(\text{dttd})$ mit CO zur Reaktion zu bringen, hatten ergeben, daß diese Umsetzungen nicht zur Bildung eines schwefelkoordinierten Nickel-Carbonyl-Komplexes führen [14].

Umso überraschender ist, daß mit dem isoelektronischen NO^+ bereits bei -25°C eine rasche Reaktion gemäß Gl. 40 beobachtet wird.



Aus der Reaktionslösung läßt sich neben dem Disulfid

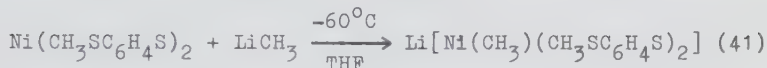
($\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$) auch der zweikernige Nitrosylkomplex $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})(\text{NO})]_2$ ausfällen, der massenspektrometrisch (FD) - M^+ bei $m/e = 486$ - und IR-spektroskopisch vermessen wurde. Die blauschwarze, kristalline Substanz zeigt im KBr-IR-Spektrum eine breite ν_{NO} -Absorption bei 1735 cm^{-1} ; die Lage dieser Absorption ist sehr lösungsmittelabhängig: In THF liegt sie z.B. bei 1750 cm^{-1} , während sie in MeCN bei 1840 cm^{-1} auftaucht. Eine weitere Charakterisierung der Substanz war bislang nicht möglich, da die erhaltenen blauschwarzen Kristalle stets mit ($\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$) vermischt waren.

2.2.8. Reaktionen von schwefelkoordinierten Ni-Zentren mit Li-Organen; Synthese von $(\text{NMe}_4)[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$

Nickelkomplexe mit einer Metall-Kohlenstoff-Bindung spielen bei katalytischen Prozessen eine große Rolle [41]; dabei enthalten die meisten dieser katalytisch aktiven Nickelkomplexe Phosphine als Coliganden [42]. Wegen der eingangs zu Kap. 2.2. angesprochenen ähnlichen elektronischen Verhältnisse bei schwefelkoordinierten Komplexen im Vergleich mit Phosphinkomplexen stellte sich die Frage, ob auch die Nickelkomplexe $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ bzw. $\text{Ni}(\text{dttd})$ in der Lage sind z.B. einen CH_3^- -Liganden zu koordinieren und zu stabilisieren. Dabei gelang erstmals die Synthese eines ausschließlich schwefelkoordinierten

nierten Nickel-Methyl-Komplexes.

Bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit LiCH_3 bei -60°C in THF gemäß Gl. 41



zeigt sich anhand einer Farbänderung der Reaktionslösung von orangebraun nach rot die Bildung des Nickel-Methyl-Komplexions $[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^-$ (Abb. 14).

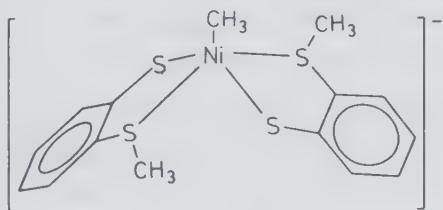


Abb. 14: Strukturvorschlag für $[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^-$

Dieser extrem luftempfindliche Komplex erwies sich auch thermisch als instabil; so beobachtet man oberhalb -30°C allmählich Zersetzung unter teilweiser Rückbildung von $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$. Trotz dieser thermischen Labilität ist $[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^-$ gegenüber protischen Lösungsmitteln wie MeOH bei Temperaturen unter -40°C beständig, wodurch seine Isolierung als NMe_4^+ -Salz möglich wurde.

$(\text{NMe}_4)[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$, eine rote, kristalline Ver-

bindung läßt sich bei -78°C unter N_2 -Atmosphäre einige Wochen lang unverändert aufbewahren. Das Komplexsalz ist aber selbst im trockenen Zustand nach wie vor sehr luftempfindlich und auch thermisch instabil. Lagert man die Substanz z.B. bei 20°C , so zerfällt sie innerhalb einiger Tage zu einem dunkelbraunen, nicht näher charakterisierten Pulver; bei Luftzutritt zersetzt sie sich spontan unter Rauchentwicklung zu einer schwarzen, klebrigen Masse.

Während das KBr-IR-Spektrum von $(\text{NMe}_4)[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ keine Rückschlüsse auf das Vorliegen einer Ni-C-Bindung zuläßt, kann dies im ^1H -NMR-Spektrum in DMF-d_7 nachgewiesen werden. Man findet die Protonen der ans Metall gebundenen CH_3 -Gruppe als Singulett bei $-0,25$ ppm; weiterhin erkennt man bei $7,7$ und $6,85$ ppm zwei Signalgruppen entsprechend den C_6H_4 -Protonen, sowie bei $3,4$ bzw. $2,4$ ppm je ein Singulett für die NMe_4^+ - bzw. S-CH_3 -Protonen (Abb. 15).

Die dabei beobachtete chemische Verschiebung für die metallgebundene CH_3 -Gruppe von $\delta = -0,25$ ppm deckt sich mit den Werten, die bei Nickel-Methyl-Phosphin-Komplexen gefunden werden [43]. Dies kann wiederum als Indiz dafür gewertet werden, daß durch die Kombination M(II)-Thiolat am Metallzentrum eine vergleichbare Elektronendichte erzeugt wird, wie bei der Koordination von Phosphinen an Metall(0)-Zentren .

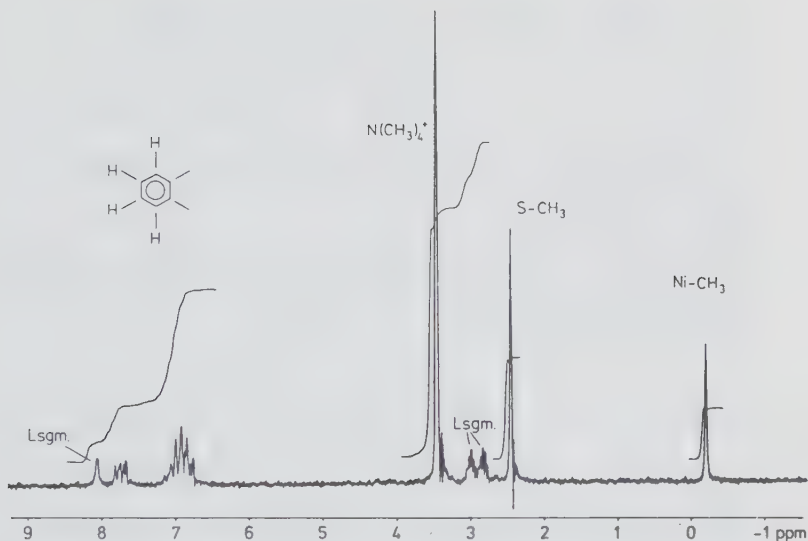


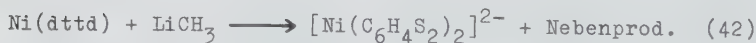
Abb. 15: ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{NMe}_4)[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ in DMF-d_7

Um zu prüfen, ob sich auch andere Carbanionen, wie C_6H_5^- , CH_3CH_2^- oder $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2^-$ an $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ koordinieren lassen, wurden analoge Versuche mit LiC_6H_5 , LiCH_2CH_3 und $\text{LiCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ durchgeführt. Bei allen Umsetzungen läßt sich zwar aufgrund einer Rotfärbung der Reaktionslösung die Bildung einer Ni-C-Bindung annehmen, die dabei gebildeten Addukte sind jedoch weit weniger stabil als $[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^-$, so daß mit NMe_4^+ bislang kein entsprechendes Komplexsalz isoliert werden konnte.

Setzt man daraufhin $\text{Ni}(\text{dttd})$ bei -60°C in THF mit LiCH_3 um, so läßt sich selbst bei Temperaturerhöhung bis auf

-20°C und weiterer Zugabe von LiCH_3 keine Reaktion erkennen. Dafür kann zum einen die Schwerlöslichkeit von $\text{Ni}(\text{dttd})$ verantwortlich gemacht werden, zum anderen können auch sterische Effekte, wie sie bei der Umsetzung von $\text{Co}(\text{dttd})$ mit NO (Kap. 2.2.5.) diskutiert wurden, eine Rolle spielen.

Läßt man die Lösung schließlich auf 20°C erwärmen, so bildet sich gemäß Gl. 42



unter Entalkylierung des vierzähligen Schwefelliganden der bekannte, anionische Bis(o-benzoldithiolato)-nickel(II)-Komplex [44], der sich mittels NMe_4^+ ausfällen und anschließend spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisieren ließ.

Eine Umsetzung von $\text{Ni}(\text{dpttd})$ mit LiCH_3 wurde daraufhin nicht mehr durchgeführt.

Tab. 2: ^1H -NMR- und $\nu(\text{CO})$ -Daten der $\text{Cr}(\text{O})$ - und $\text{W}(\text{O})$ -
Schwefel-Carbonyl-Komplexe

Komplex	^1H -NMR δ [ppm] rel. TMS	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	
		in KBr	in Lösung
$(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_4^- \text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$	7,5 u. 6,9 a) (m, $\text{C}_6\text{H}_4(4)$) 3,2 (s, $\text{NMe}_4^+(12)$) 2,6 (s, $\text{CH}_3(3)$)	2000 s 1870 ss 1855 ss 1810 s	2005 s f 1890 ss 1875 sh 1835 s
$(\text{NMe}_4)[\text{W}(\text{CO})_4^- \text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$	7,35 u. 6,65 b) (m, $\text{C}_6\text{H}_4(4)$) 3,35 (s, $\text{NMe}_4^+(12)$) 2,75 (s, $\text{CH}_3(3)$)	2000 s 1880 ss 1850 ss 1805 ss	2000 s f 1880 ss 1870 sh 1830 s
$[\text{Cr}(\text{CO})_4^- \{(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$	7,9 u. 7,5 b) (m, $\text{C}_6\text{H}_4(4)$) 2,85 (s, $\text{CH}_3(6)$)	2020 s 1920 ss 1895 ss 1875 ss 1855 ss	2020 s k 1905 ss 1870 s
$(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3^- \text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$	7,6 u. 6,55 c) (m, $\text{C}_6\text{H}_4(4)$) 3,3 (s, $\text{NMe}_4^+(24)$)	1880 ss 1750 ss	1870 ss g 1750 ss
$(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_3^- \text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$	7,7 u. 6,6 c) (m, $\text{C}_6\text{H}_4(4)$) 3,25 (s, $\text{NMe}_4^+(24)$)	1870 ss 1745 ss	1870 ss g 1745 ss

Fortsetzung Tab. 3:

Komplex	$^1\text{H-NMR } \delta \text{ [ppm]}$ rel. TMS	$\nu(\text{CO}) \text{ , cm}^{-1}$	
		in KBr	in Lösung
$(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$	7,2 u. 6,25 ^{c)} (m, $\text{C}_6\text{H}_4(4)$) 3,3 (s, $\text{NMe}_4^+(24)$)	1975 s 1860 ss 1820 ss 1760 ss	1975 s ^g 1855 ss 1820 ss 1770 ss
$(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_4\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$	7,25 u. 6,25 ^{c)} (m, $\text{C}_6\text{H}_4(4)$) 3,3 (s, $\text{NMe}_4^+(24)$)	1975 s 1840 ss 1805 ss 1755 ss	1980 s ^g 1845 ss 1810 ss 1770 ss
$[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)\text{-}\{\text{CH}_2\text{S}\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$	7,9 u. 7,45 ^{b)} (m, $\text{C}_6\text{H}_4(4)$) 2,55 (s, $\text{CH}_2(6)$) 1,15 (d, $\text{PMe}_3(9)$)	1920 ss 1825 s 1800 ss	1930 ss ^h 1835 ss
$(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{-}\{\text{PMe}_3\text{CH}_2\text{S}\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$	7,3 u. 6,6 ^{b)} (m, $\text{C}_6\text{H}_4(4)$) 3,45 (s, $\text{NMe}_4^+(12)$) 2,55 (s, $\text{CH}_2(3)$) 1,1 (d, $\text{PMe}_3(9)$)	1990 w 1885 ss 1750 ss	1900 ss ^f 1795 ss 1750 s
$(\text{NMe}_4)_2[\mu\text{-dttd-}\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}_2]$	7,35 u. 6,65 ^{b)} (m, $\text{C}_6\text{H}_4(8)$) 3,4 (s, $\text{NMe}_4^+(24)$) 3,15 (s, $\text{C}_2\text{H}_4(4)$)	2000 s 1880 ss 1865 ss 1790 ss	1995 s ⁱ 1885 ss 1865 sh 1820 ss

Tab. 3: ^1H -NMR- und $\nu(\text{NO})$ -Daten der Cr- und Co-Schwefel-Nitrosyl-Komplexe

Komplex	^1H -NMR δ [ppm] rel. TMC	$\nu(\text{NO})$ [cm^{-1}]	
		in KBr	in Lösung
$(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	7,25 u. 6,85 ^{d)} (m, $\text{C}_6\text{H}_4(8)$) 3,2 (s, $\text{NMe}_4^+(24)$)	1740 ss 1620 ss	1760 m ^g 1630 m
$[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{dttd})]$	7,25 ^{e)} (m, $\text{C}_6\text{H}_4(8)$) 3,25 (m, $\text{C}_2\text{H}_4(4)$)	1810 ss 1695 ss	1825 ss ^l 1715 ss
$[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2]$	7,2 ^{b)} (m, $\text{C}_6\text{H}_4(8)$) 2,5 (s, $\text{CH}_3(6)$)	1680 ss 1670 sh	1715 m ^k 1680 m
$[\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2]$	-	1610 s	1635 ss ^k
$[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{S})]$	7,5 u. 7,0 ^{b)} (m, $\text{C}_6\text{H}_4(4)$) 2,75 (s, $\text{CH}_3(3)$)	1820 ss 1780 ss 1765 sh	1835 ss ^k 1775 ss

Abkürzungen zu Tab. 2 und 3:

^1H -NMR-Daten: Zahlen in Klammern rel. Intensität;

s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett

a) CD_3OD , b) Aceton- d_6 , c) DMF-d_7 , d) D_2O , e) CD_2Cl_2

IR-Daten: Intensität der Absorptionen; ss = sehr stark,

s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter

f MeOH , g MeCN , h Et_2O , i Aceton, k THF, l CH_2Cl_2

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeines

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter N_2 als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Die IR-Spektren wurden mit einem IMR 16 bzw. IMR 25 Infrarot Spektralphotometer der Fa. Zeiss aufgenommen, wobei Festsubstanzen als KBr-Tabletten, Lösungen in CS_2 -Kavetten unter Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen vermessen wurden. Die Aufnahme der 1H -NMR-Spektren erfolgte mit einem INM PMX 60 Spektrometer der Fa. Jeol und die der Massenspektren mit einem Varian MAT 212 Massenspektrometer.

Die Ausgangssubstanzen, sofern nicht im Handel erhältlich, wurden nach der angegebenen Literatur dargestellt: o-Benzoldithiol [45], o-Methylthiobenzoldithiol [46], 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan (dttd- H_2) [47], 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan (dpttd- H_2) [48], PMe_3 [49], MeLi [50], $Cr(CO)_3(EtCN)_3$ bzw. $W(CO)_3(EtCN)_3$ [51], $[Cr(NO)_3(MeCN)_4](PF_6)_2$ [51], $[Co(NO)_2Cl_2](HNEt_3)$ [39].

3.2. Synthesen

3.2.1. $(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$

0,23 g (10 mmol) Natrium werden in 60 ml n-Butanol gelöst, mit 1,56 g (10 mmol) o-Methylthiobenzolthiol versetzt und nach Zugabe von 2,2 g (10 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in einer Öfele-Apparatur [52] zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 2-3 h entwickeln sich ca. 500 ml (22 mmol) CO-Gas. Nach Abkühlen auf 20°C verdünnt man mit 60 ml MeOH, filtriert und gibt zum klaren, gelben Filtrat eine Lösung von 1,1 g (10 mmol) NMe_4Cl in 10 ml Methanol. Bereits nach kurzer Zeit bilden sich in der Lösung gelbe Kristalle. Man kühlt zur Vervollständigung der Kristallisation auf -20°C, filtriert, wäscht mit wenig kaltem Methanol und Ether nach und trocknet die Substanz 6 h im HV.

Ausbeute: 2,7 g, 69 % d. Th. bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Elementaranalyse: Gef.: C 45,80; H 4,91; N 3,52 %;

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Cr}$ (393,45), ber.: C 45,79; H 4,87; N 3,56 %.

3.2.2. $(\text{NMe}_4)[\text{W}(\text{CO})_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$

Analog zu 3.2.1. erhält man aus 0,15 g (6,5 mmol) Natrium in 60 ml n-Butanol, 1,1 g (7 mmol) o-Methylthiobenzolthiol und 2,3 g (6,5 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ nach einer Reaktionszeit von nur 15 min durch Zugabe von 0,75 g (6,8 mmol)

NMe_4Cl in 5 ml Methanol das Komplexsalz in Form gelbbrauner Nadeln.

Ausbeute: 2,3 g, 67 % d. Th. bezogen auf $\text{W}(\text{CO})_6$.

Elementaranalyse: Gef.: C 34,35; H 3,71; N 2,61 %;

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}_2\text{W}$ (525,30), ber.: C 34,30; H 3,65; N 2,67 %.

3.2.3. $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$

aus $(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ und CH_3I

0,92 g (2,35 mmol) $(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ werden in 60 ml THF weitgehend gelöst und bei 20°C mit 0,15 ml (2,4 mmol) CH_3I versetzt. Das sich abscheidende NMe_4I wird abfiltriert und das klare gelbe Filtrat auf ca. 30 ml im Vakuum eingeeengt. Nach Überschichten mit Petrolether und Kühlen auf -78°C kristallisiert die gelbe Substanz aus. Sie wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,55 g, 70 % d. Th. bezogen auf (NMe_4)

$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$.

Elementaranalyse: Gef.: C 43,43; H 3,02 %;

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2\text{Cr}$ (334,34), ber.: C 43,11; H 3,01 %.

Molmasse (massenspektrometrisch, EI): 334.

3.2.4. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$

0,29 g (12,6 mmol) Natrium werden in 70 ml n-Butanol gelöst, mit 0,9 g (6,3 mmol) o-Benzoldithiol versetzt und

nach Zugabe von 1,4 g (6,4 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in einer Öfele-Apparatur zum Rückfluß erhitzt, wobei innerhalb von 2 h ca. 300 ml CO-Gas entstehen. Nach Abkühlen auf 20°C , Verdünnen mit 50 ml Methanol und Filtrieren wird das dunkelrote Filtrat mit einer methanolischen NMe_4Cl -Lösung versetzt, wobei sich meist sofort ein rotvioletter, kristalliner Niederschlag bildet. Die Kristalle werden bei -20°C abfiltriert, mit wenig kaltem Methanol und Ether gewaschen und 8 h im HV getrocknet.

Ausbeute: 2,1 g, 77 % d. Th. bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Elementaranalyse: Gef.: C 48,12; H 6,73; N 6,62 %;

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Cr}$ (424,55), ber.: C 48,10; H 6,65; N 6,60 %.

Bei der Umsetzung mit NEt_4Cl wird entsprechend $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ erhalten.

Elementaranalyse: Gef.: C 56,10; H 8,35; N 5,19 %;

$\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Cr}$ (536,77), ber.: C 55,94; H 8,26; N 5,22 %.

3.2.5. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ aus $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$

1,1 g (7,7 mmol) o-Benzoldithiol werden in 10 ml Methanol gelöst, mit 7 ml einer 2,2-molaren, methanolischen Lösung von $(\text{NMe}_4)\text{OH}$ versetzt und 10 min bei 20°C gerührt. Gibt man anschließend eine Lösung von 7,7 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ in 70 ml EtCN zu, so färbt sich die Reaktionslösung sofort tiefrot und es scheiden sich nach einiger Zeit rotviolette Kristalle aus. Nach Kühlen auf ca. 0°C

wird das Produkt filtriert, mit Et_2O gewaschen und 4 h im HV getrocknet.

Ausbeute: 2,9 g, 89 % d. Th. bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$.

3.2.6. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4]$

Eine Lösung von 0,67 ml (0,75 g; 8 mmol) 1,2-Ethandithiol in 20 ml Methanol wird mit 7,3 ml einer 2,2-molaren, methanolischen Lösung von $(\text{NMe}_4)\text{OH}$ versetzt und kurze Zeit bei 20°C gerührt. Gibt man dann eine äquimolare Menge (8 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ in 50 ml EtCN langsam zu, so färbt sich die Reaktionslösung tiefrot. Man engt die Lösung im Vakuum auf ca. die Hälfte des Volumens ein und gibt unter Rühren schließlich 80 ml Et_2O zu, wobei die Verbindung als dunkelrotbrauner, mikrokristalliner Niederschlag ausfällt. Er wird filtriert, mit Et_2O gewaschen und 5 h im HV getrocknet.

Ausbeute: 2,5 g, 83 % d. Th. bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$.

Elementaranalyse: Gef.: C 41,67; H 7,56; N 7,46 %;

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Cr}$ (376,50), ber.: C 41,47; H 7,50; N 7,44 %.

3.2.7. $(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ aus $\text{W}(\text{CO})_6$

0,35 g (15 mmol) Natrium werden in 50 ml n-Butanol gelöst, 1,1 g (7,7 mmol) o-Benzoldithiol zugesetzt und nach Zugabe von 2,7 g (7,7 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in einer Öfele-Apparatur zum Sieden erhitzt, wobei innerhalb einer Minute ca.

500 ml CO-Gas entwickelt werden. Nach 5 min Sieden läßt man auf 20°C abkühlen, verdünnt die rote Reaktionslösung mit 50 ml Methanol und versetzt mit 1,7 g NMe_4Cl in 10 ml Methanol. Das sich meist sofort abscheidende, rot-orange, kristalline Produkt wird abfiltriert, mit wenig Methanol und Ether gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 3,7 g, 86 % d. Th. bezogen auf $\text{W}(\text{CO})_6$.

Das so gewonnene Produkt ist meist mit $(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_4\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ verunreinigt, das sich nur mühsam durch Umkristallisieren aus Methanol unter erheblichem Substanzverlust entfernen läßt.

3.2.8. $(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ aus $\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$

Eine Lösung von 4,6 mmol $(\text{NMe}_4)_2\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$ in 20 ml Methanol (hergestellt aus 0,65 g o-Benzoldithiol und 3,8 ml einer 2,2-molaren $(\text{NMe}_4)\text{OH}$ -Lösung) wird bei 20°C mit 4,6 mmol $\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ in 50 ml EtCN versetzt. Die Lösung färbt sich dabei dunkelrot und nach kurzer Zeit fallen rote Kristalle aus. Durch Zugabe von 50 ml Ether wird die Fällung vervollständigt, das Produkt abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum mehrere Stunden getrocknet. Ausbeute: 2,4 g, 94 % d. Th. bezogen auf $\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$. Elementaranalyse: Gef.: C 36,79; H 5,04; N 5,06 %; $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{W}$ (556,40), ber.: C 36,70; H 5,07; N 5,03 %.

3.2.9. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$

Eine Lösung von 0,5 g (0,6 mmol) $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ in 50 ml Methanol wird 5 min unter CO-Atmosphäre gerührt, wobei die Farbe der Lösung von rot nach gelb umschlägt. Nach Zugabe von 100 ml Ether fällt gelbes, kristallines $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ aus, das abgetrennt, unter CO mehrmals mit Ether gewaschen und im CO-Strom trocken geblasen wird. Die gelben Kristalle sind nur in CO-Atmosphäre beständig; beim Lagern unter N_2 spalten sie allmählich CO ab unter Rückbildung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$.

Ausbeute: 0,4 g, 76 % d. Th. bezogen auf $(\text{NMe}_4)_2$
 $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$

Elementaranalyse: Gef.: C 47,84; H 6,29; N 6,18 %;
 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Cr}$ (452,56), ber.: C 47,77; H 6,24; N 6,19 %.

3.2.10. $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{PMe}_3\{(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$

Eine Lösung von 0,45 g (0,58 mmol) $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ in 50 ml Methanol wird bei -25°C mit 0,1 ml (ca. 1 mmol) PMe_3 und 0,2 ml (ca. 2,5 mmol) CH_3I versetzt. Nach Erwärmen auf 20°C kondensiert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und extrahiert den Rückstand mit 60 ml Ether. Diese etherische Lösung wird im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und dann auf -20°C gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig

kaltem Methanol gewaschen und 3 h im HV getrocknet.

Ausbeute: 0,2 g, 50 % d. Th. bezogen auf $(\text{NMe}_4)_2$
 $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$.

Elementaranalyse: Gef.: C 44,06; H 5,09 %;

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{PS}_2\text{Cr}$ (382,40), ber.: C 43,97; H 5,01 %.

Molmasse (massenspektrometrisch, EI): 382.

3.2.11. $(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$

Eine Lösung von 0,6 g (0,54 mmol) $(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ in 50 ml Methanol wird mit CO-Gas behandelt, wobei sich die anfangs orange-rote Lösung langsam nach gelb aufhellt. Durch Zugabe von 50 ml Ether unter CO-Atmosphäre und Kühlen auf -20°C läßt sich eine gelborange, kristalline Verbindung ausfällen. Sie wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und kurz im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,48 g, 76 % d. Th. bezogen auf $(\text{NMe}_4)_2$
 $[\text{W}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$.

Elementaranalyse: Gef.: C 36,96; H 4,86; N 4,81 %;

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{W}$ (584,41), ber.: C 36,99; H 4,83; N 4,79 %.

Führt man die Reaktion in DMF durch, so erhält man als Produkt den Solvatkomplex $(\text{NMe}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4] \cdot \text{DMF}$.

Elementaranalyse: Gef.: C 38,34; H 5,30; N 6,41 %;

$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2\text{W}$ (657,51), ber.: C 38,36; H 5,37; N 6,39 %.

3.2.12. $(\text{NEt}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{Aceton})]$

1 g (6,4 mmol) o-Methylthiobenzolthiol werden in 10 ml Methanol gelöst und mit 4,3 ml einer 1,5-molaren, methanolischen $(\text{NEt}_4)\text{OH}$ -Lösung versetzt. Zu dieser Lösung gibt man bei -10°C 6,4 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ in 60 ml EtCN, wobei sofort ein amorpher, orangefarbener Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert und mit Methanol und Ether gewaschen. Anschließendes Umkristallisieren aus Aceton/ Et_2O liefert ein orangerotes, kristallines Produkt.

Ausbeute: 1,3 g, 42 % d. Th. bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$.

Elementaranalyse: Gef.: C 53,24; H 7,04; N 2,77 %;

$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NS}_2\text{O}_4\text{Cr}$ (479,63), ber.: C 52,59; H 6,93; N 2,92 %.

3.2.13. $(\text{NMe}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$

Zu 10 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ in 100 ml EtCN gibt man bei 20°C eine Lösung von 10 mmol $(\text{NMe}_4)\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$ in 10 ml Methanol (hergestellt aus 1,56 g o-Methylthiobenzolthiol und 4,5 ml einer 2,2-molaren $(\text{NMe}_4)\text{OH}$ -Lösung). Die Farbe der Reaktionslösung schlägt dabei von gelbbraun nach rot um. Gibt man anschließend 0,8 ml (ca. 10 mmol) PMe_3 zu, so verfärbt sich die Lösung nach gelborange. Man zieht zur Trockne ab, nimmt den Rückstand in 50 ml Aceton auf, filtriert und läßt bei -25°C kristallisieren.

Ausbeute: 2,0 g, 45 % d. Th. bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$.

Elementaranalyse: Gef.: C 46,38; H 6,47; N 3,14 %;

$C_{17}H_{28}NO_3F_3_2Cr$ (441,52), ber.: C 46,25; H 6,39; N 3,17 %.

3.2.14. $(NMe_4)_2[\mu\text{-dttd}\{Cr(CO)_4\}_2]$

1,34 g (3,5 mmol) $(NMe_4)_2dttd$ werden in 30 ml Methanol gelöst, mit einer Lösung von 1,95 g (7 mmol) $Cr(CO)_4\text{-}(EtCN)_2$ in 60 ml Acetonitril versetzt und 15 min bei 20°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert, der Rückstand in 100 ml Aceton gelöst und filtriert. Nach Einengen des Filtrats auf ca. 60 ml läßt sich durch langsame Zugabe von 50 ml Et_2O ein kristalliner, oranger Feststoff ausfällen. Er wird abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,95 g, 70 % d. Th. bezogen auf $(NMe_4)_2dttd$.

Elementaranalyse: Gef.: C 45,95; H 4,88; N 3,52 %;

$C_{30}H_{36}N_2O_8S_4Cr_2$ (784,88), ber.: C 45,91; H 4,62; N 3,57 %.

3.2.15. $[Cr(dttd)]$

Eine Suspension von 2 g (5,3 mmol) $[Cr(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$ in 30 ml Methanol wird bei 20°C mit einer Lösung von 3,8 g (10,7 mmol) Na_2dttd in 50 ml Methanol versetzt und 12 h gerührt. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der dunkelbraune Rückstand mit 100 ml THF extrahiert und filtriert. Aus dem klaren,

dunkelbraunen Filtrat läßt sich durch langsame Zugabe von 50 ml Petrolether ein braunes Pulver ausfällen, das abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 2 g, 52 % d. Th. bezogen auf Na_2dttd .

Elementaranalyse: Gef.: C 46,62; H 3,35 %;

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}_4\text{Cr}$ (360,50), ber.: C 46,64; H 3,36 %.

3.2.16. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

Durch eine Lösung von 0,45 g (1,06 mmol) $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3-\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ in 80 ml Acetonitril leitet man bei 0°C ca. 1 h lang NO-Gas. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei nur geringfügig von rotviolett nach rotbraun. Man engt im Vakuum auf ca. 40 ml ein und fällt mit 60 ml Ether einen amorphen, rotvioletten Feststoff aus. Er wird abgetrennt, in 50 ml Methanol aufgenommen und bei -25°C zur Kristallisation gebracht. Die rotbraunen Mikrokristalle werden abfiltriert, mit wenig Methanol und Ether gewaschen und 4 h im HV getrocknet.

Ausbeute: 0,15 g, 52 % d. Th. bezogen auf $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$.

Elementaranalyse: Gef.: C 44,52; H 6,09; N 10,31 %;

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4\text{Cr}$ (540,76), ber.: C 44,42; H 5,96; N 10,36 %.

3.2.17. $[\text{Cr}(\text{NO})_2\text{dttd}]$

1,1 g (2,6 mmol) $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ und 0,76 g (2,6 mmol) $(\text{NMe}_4)_2\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$ in 100 ml Acetonitril/20 ml Methanol werden bei -40°C mit 5,2 mmol NOPF_6 in 20 ml Acetonitril versetzt, wobei sich die rotviolette Lösung unter Gasentwicklung etwas dunkler färbt. Man läßt unter Rühren auf 20°C erwärmen, zieht zur Trockne ab und extrahiert den grauen Rückstand mit 60 ml H_2O . Man filtriert vom Unlöslichen ab und gibt zum klaren, dunkelroten Filtrat 20 ml Aceton und 0,3 ml 1,2-Dibromethan, worauf sich bereits nach kurzer Zeit ein orangerotes, kristallines Produkt abscheidet. Es wird nach 2 h abfiltriert, mit H_2O und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,35 g, 32 % d. Th. bezogen auf $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$.

Elementaranalyse: Gef.: C 40,06; H 2,91; N 6,64 %;

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4\text{Cr}$ (420,52), ber.: C 39,99; H 2,88; N 6,66 %.

Molmasse (massenspektrometrisch, EI): 420.

3.2.18. $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]_2$

0,41 g (0,72 mmol) $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ in 30 ml MeOH werden mit 0,26 g (1,46 mmol) $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$ in 5 ml MeOH versetzt und ca. 30 min bei 20°C gerührt. Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in 40 ml Aceton auf und filtriert vom Unlöslichen ab. Aus

dem braunen Filtrat läßt sich durch langsame Zugabe von 30 ml H₂O ein gelbbrauner Niederschlag ausfällen, der abfiltriert, mit H₂O/Aceton (1:1) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0,3 g, 71 % d. Th. bezogen auf [Cr(NO)₂(MeCN)₄]
(PF₆)₂.

Elementaranalyse: Gef.: C 42,85; H 3,67; N 3,59 %;

C₂₈H₂₈N₂O₂S₈Cr₂ (785,05), Ber.: C 42,84; H 3,60; N 3,57 %.

Molmasse (massenspektrometrisch, FD): 784.

3.2.19. Co(CH₃SC₆H₄S)₂

0,7 g (30 mmol) Natrium werden in 50 ml Methanol gelöst mit 4,7 g (30 mmol) o-Methylthiobenzolthiol versetzt und auf 50°C erwärmt. Unter Rühren tropft man bei dieser Temperatur eine Lösung von 3,8 g (15 mmol) Co(CH₃COO)₂ · 4 H₂O in 70 ml Methanol langsam zu. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 30 min und läßt dann auf 20°C abkühlen.

Die ausgefallenen schwarzbraunen Kristalle werden abfiltriert, mit Methanol gewaschen und 12 h im HV getrocknet.

Ausbeute: 4,8 g, 87 % d. Th. bezogen auf CH₃SC₆H₄SH.

Elementaranalyse: Gef.: C 45,64; H 3,87 %;

C₁₄H₁₄S₄Co (369,46), ber.: C 45,51; H 3,82 %.

Molmasse (massenspektrometrisch, FD): 369 bzw. 738.

3.2.20. Co(dttd)

Analog zu 3.2.19. erhält man Co(dttd) aus 0,46 g (20 mmol) Natrium und 3,1 g (10 mmol) dttd-H₂ in 160 ml Methanol durch Zugabe von 2,5 g (10 mmol) Co(CH₃COO)₂·4H₂O in 60 ml Methanol als schwarzgrünes, kristallines Produkt. Ausbeute: 3,5 g, 95 % d. Th. bezogen auf dttd-H₂.

Elementaranalyse: Gef.: C 45,80; H 3,60 %;

C₁₄H₁₂S₄Co (367,44), ber.: C 45,76; H 3,29 %.

3.2.21. Co(dpttd)

Setzt man 0,83 g (2 mmol) Na₂dpttd in 30 ml Methanol mit einer Lösung von 0,5 g (2 mmol) Co(CH₃COO)₂·4H₂O in 40 ml Methanol bei 20°C um, so erhält man ein grünbraunes Pulver, das sich durch Umkristallisieren aus heißem THF in ein braunes, kristallines Produkt überführen läßt.

Ausbeute: 0,6 g, 70 % d. Th. bezogen auf Na₂dpttd.

Elementaranalyse: Gef.: C 45,95; H 4,04 %;

C₁₆H₁₆S₅Co (427,56), ber.: C 44,95; H 3,77 %.

Molmasse (massenspektrometrisch, FD): 427.

3.2.22. Umsetzung von Co(CH₃SC₆H₄S)₂ mit CO

0,44 g (1,1 mmol) Co(CH₃SC₆H₄S)₂ in 50 ml THF werden im Handautoklaven unter einem CO-Druck von 80 bar 5 Tage bei 100°C gerührt. Die Reaktionslösung wird danach zur

Trockne abgezogen und der schwarze Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen. Mit Toluol als Laufmittel wird diese Lösung über eine mit SiO_2 -gefüllte Säule bei -10°C chromatographiert. Die glatt durchlaufende, dunkle Zone wird gesammelt, das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abkondensiert und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Pentan bei -25°C kristallisiert. Man erhält dabei schwarze Kristalle von $[\text{Co}(\text{CO})\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]_3$.

Ausbeute: 0,1 g, 40 % d. Th. bezogen auf $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$.

Elementaranalyse: Gef.: C 36,72; H 1,87 %;

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_6\text{Co}_3$ (681,51), ber.: C 37,01; H 1,77 %.

Molmasse (massenspektrometrisch, FD): 681.

Aus einer weiteren Fraktion, die mit Toluol/THF (9:1) von der Säule eluiert wird, kann nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum durch Sublimation bei $70^\circ\text{C}/1$ Torr die Verbindung 1-Acetylthio-2-methylthiobenzol ($\text{CH}_3\text{-CO-S-C}_6\text{H}_4\text{-SCH}_3$) als farbloser Feststoff isoliert werden.

Elementaranalyse: Gef.: C 54,91; H 5,26 %;

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OS}_2$ (198,31), ber.: C 54,51; H 5,08 %.

Molmasse (massenspektrometrisch, EI): 198.

3.2.23. Umsetzung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit NO

0,8 g (2,2 mmol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ in 60 ml THF werden bei 0°C 2h mit NO-Gas behandelt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgezogen und der schwarze

Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Diese Lösung wird bei -30°C über $\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ chromatographiert, wobei sich zwei Fraktionen auffangen lassen (zuerst eine braune, dann eine blaue Fraktion).

a) Isolierung von $[\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$

Die erste Fraktion wird im Vakuum auf ca. 40 ml eingeengt, mit Hexan versetzt, so daß eben noch keine Trübung zu sehen ist und bei -25°C gelagert. Nach einigen Tagen bilden sich schwarze Kristalle, die abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 0,25 g, 28 % d. Th. bezogen auf $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$.

Elementaranalyse: Gef.: C 42,10; H 3,59; N 3,49 %;

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NOS}_4\text{Co}$ (399,46), ber.: C 42,10; H 3,53; N 3,51 %.

Molmasse (massenspektrometrisch, FD): 399.

b) Isolierung von $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

Das Filtrat von a) wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in 40 ml Hexan aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert und bei -78°C zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 0,2 g, 33 % d. Th. bezogen auf $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$.

Elementaranalyse: Gef.: C 30,68; H 2,55; N 10,22 %;

$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Co}$ (274,21), ber.: C 30,66; H 2,57; N 10,21 %.

Molmasse (massenspektrometrisch, EI und FD): 274.

c) Isolierung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3$

Die zweite, blaue Fraktion liefert nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum grünes $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3$.

Elementaranalyse: Gef.: C 45,06; H 3,86 %;

$C_{16}H_{16}S_5Ni$ (427,34), ber.: C 44,97; H 3,77 %.

Molmasse (massenspektrometrisch, FD): 426 für ^{58}Ni .

3.2.28. $(NMe_4)[Ni(CH_3)(CH_3SC_6H_4S)_2]$

0,77 g (2,1 mmol) $Ni(CH_3SC_6H_4S)_2$ werden in 60 ml THF gelöst und bei $-60^{\circ}C$ mit einer äquimolaren Menge einer etherischen $LiCH_3$ -Lösung versetzt, wobei die Farbe der Reaktionslösung von braunorange nach rot umschlägt. Bei der Zugabe von 0,23 g (2,1 mmol) NMe_4Cl in 5 ml Methanol trübt sich die Lösung; gibt man daraufhin 15 ml vorgekühltes Methanol zu, wird die Lösung wieder klar. Diese wird schließlich mit 60 ml Et_2O überschichtet und einige Tage bei $-78^{\circ}C$ gelagert. Das sich abscheidende rote, kristalline Produkt wird bei $-78^{\circ}C$ filtriert, mit kaltem Methanol/Ether (1:5) mehrmals gewaschen und im Hochvakuum bei $-30^{\circ}C$ getrocknet.

Ausbeute: 0,6 g, 62 % d. Th. bezogen auf $Ni(CH_3SC_6H_4S)_2$.

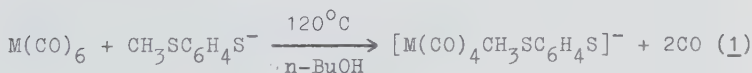
Elementaranalyse: Gef.: C 49,95; H 6,49; N 3,04 %;

$C_{19}H_{29}NS_4Ni$ (458,42), ber.: C 49,78; H 6,38; N 3,06 %.

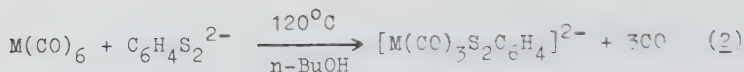
4. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Koordinationseigenschaften von Organoschwefelverbindungen gegenüber Cr-, W-, Co- und Ni-Zentren. Dabei stand die Synthese neuer Komplexverbindungen mit mehrzähligen Schwefelliganden, die über Thiolat- bzw. Thioetherfunktionen verfügen, im Vordergrund. Im folgenden sollte dann die Reaktivität der erhaltenen, schwefelkoordinierten Metallzentren gegenüber kleinen Molekülen wie CO, NO, N₂, N₂H₄ und PMe₃ geprüft werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß bei der Reaktion von M(CO)₆, M = Cr, W, mit dem gemischten Thioether-thiolat-Liganden o-Methylthiobenzolthiolat, CH₃SC₆H₄S⁻, gemäß Gl. 1



anionische M(CO)₄-Komplexe erhalten werden, die als NMe₄⁺-Salze isoliert wurden. Eine weitere Substitution von CO konnte bei diesen Reaktionsbedingungen jedoch nicht erzielt werden. Umso überraschender war die Substitution von 3 CO-Liganden bei den Umsetzungen mit o-Benzoldithiolat, C₆H₄S₂²⁻, gemäß Gl. 2

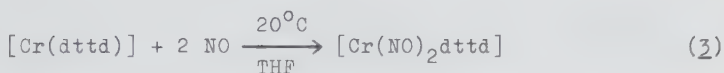


Die als NMe_4^+ - bzw. NEt_4^+ -Salz isolierbaren $[\text{M(CO)}_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ -Ionen weisen dabei eine strukturelle Besonderheit auf. So ergab die Röntgenstrukturanalyse von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cr(CO)}_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$, daß in diesem Komplexsalz ein bis dahin unbekanntes fünffach koordiniertes Cr(O)-Zentrum vorliegt. Der ungesättigte Charakter dieser Cr- wie W-Komplexe zeigt sich in der leichten Addition von CO unter Bildung von $[\text{M(CO)}_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$; der vierte CO-Ligand in dem Cr-Komplex ist jedoch so labil gebunden, daß $(\text{NMe}_4)_2[\text{Cr(CO)}_4\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ nur unter CO gehandhabt und als reversibler CO-Träger betrachtet werden kann. In Gegenwart von PMe_3 läßt sich $[\text{Cr(CO)}_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ mit CH_3I zu $[\text{Cr(CO)}_3\text{PMe}_3\{(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ alkylieren. Die Koordination von N_2 , N_2H_4 oder C_2H_2 wird bei entsprechenden Umsetzungen nicht beobachtet. Die Syntheseveruche, aus $\text{Cr(CO)}_3(\text{EtCN})_3$ auch mit $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ einen Cr(CO)_3 -Komplex zu erhalten, führten zur Bildung von $[\text{Cr(CO)}_3\text{CH}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{S(X)}]^-$, $\text{X} = \text{CH}_3\text{CN}$, Aceton. In diesem sechsfach koordinierten Komplexion läßt sich das Solvensmolekül leicht durch PMe_3 substituieren, wobei $(\text{NMe}_4)[\text{Cr(CO)}_3(\text{PMe}_3)\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ erhalten wird.

Die Substitution von mehr als drei CO-Liganden in M(CO)_6 ließ sich mit den hier eingesetzten Schwefelliganden nicht erzwingen; auch bei der Umsetzung von $\text{Cr(CO)}_3(\text{EtCN})_3$

mit dem potentiell vierzähligen dttd^{2-} konnte nur $(\text{NMe}_4)_2^-$ $[\mu\text{-dttd}\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}_2]$ isoliert werden.

Versuche, über den $\text{Cr}(\text{II})$ -Komplex $[\text{Cr}(\text{dttd})]$, der sich aus $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ und Na_2dttd synthetisieren läßt, zu neuen Komplexverbindungen zu gelangen, führten mit CO , N_2 , NH_3 und weiteren S-Liganden nicht zu einer Koordination des angebotenen Teilchens. Nur mit dem $3e^-$ -Donorliganden NO ließ der formal $12e^-$ -konfigurierte Komplex $[\text{Cr}(\text{dttd})]$ eine Reaktion im Sinne von Gl. 3 erkennen.

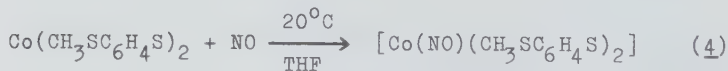


Jedoch wird bei dieser Umsetzung kein analysenreines Produkt gebildet. Eine bessere Synthese für $[\text{Cr}(\text{NO})_2\text{dttd}]$ ergab sich bei der Templat-Reaktion aus $(\text{NMe}_4)_2^-$ $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ und 1,2-Dibromethan. Der dafür notwendige Ausgangskomplex wird sowohl bei der Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ mit NO -Gas als auch durch gezielte Oxidation von $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ mit NO^+ in Gegenwart von $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ erhalten.

Mit dem zweizähligen Thioether-thiolat-Liganden $\text{CH}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{S}^-$ und $[\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ ließ sich der zweikernige Nitrosylkomplex $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]_2$ synthetisieren. Ein dem $[\text{Cr}(\text{NO})_2\text{dttd}]$ analoger einkerniger Komplex wurde dabei nicht beobachtet.

Ähnlich unreaktiv wie $[\text{Cr}(\text{dttd})]$ erwiesen sich die schwefelkoordinierten Co- und Ni-Zentren in den Komplexen $\text{M}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$, $\text{M}(\text{dttd})$ und $\text{M}(\text{dpttd})$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) gegenüber CO. Nur mit $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ bzw. $\text{Co}(\text{dttd})$ gelang unter energischen Bedingungen (80 bar CO/100°C/5 Tage) die Synthese eines schwefelkoordinierten Carbonylkomplexes. Dabei bildet sich im Falle von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ neben dem dreikernigen Komplex $[\text{Co}(\text{CO})\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]_3$ durch CH_3 -Übertragung mit gleichzeitiger CO-Insertion von einem auf den anderen S-Liganden die Verbindung $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{S-CH}_3)(\text{S-COCH}_3)$.

Bereits unter Normalbedingungen verläuft die Umsetzung von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ mit NO, bei der primär das edelgas-konfigurierte Addukt $[\text{Co}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ gemäß Gl. 4 gebildet wird.

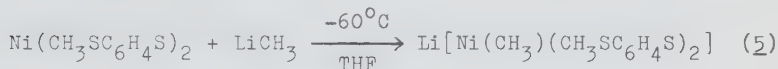


Im Rahmen dieser Arbeit konnte auch geklärt werden, daß sich dieser in Lösung instabile Nitrosyl-Co(II)-Komplex mit der Co(I)-Verbindung $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ und der Co(III)-Verbindung $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_3]$ im Gleichgewicht befindet. Völlig unerwartet erwiesen sich daraufhin die Komplexe $\text{Co}(\text{dttd})$ und $\text{Co}(\text{dpttd})$ als absolut inert gegenüber NO.

Während die hier beschriebenen Nickelkomplexe $\text{Ni}(\text{dpttd})$,

Ni(dttd) und $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$, wie bereits erwähnt, nicht in der Lage sind CO koordinativ zu binden, ließ sich bei der Umsetzung mit dem isoelektronischen NO^+ im Falle von $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ ein zweikerniger Nitrosylkomplex der Formel $[\text{Ni}(\text{NO})\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]_2$ nachweisen.

Daß $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ bezüglich Ni(dttd) und Ni(dpttd) eine Sonderstellung einnimmt, zeigte sich im Reaktionsverhalten gegenüber Li-Organen. So ließ sich aus $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ und LiCH_3 in THF bei -60°C gemäß Gl. 5



erstmalig ein ausschließlich schwefelkoordiniertes Komplexion mit einer Ni-C-Bindung synthetisieren und als NMe_4^+ -Salz charakterisieren. Bei der entsprechenden Umsetzung mit Ni(dttd) läßt sich keine Reaktion erkennen. Erst beim Erwärmen auf über 0°C bildet sich unter Entalkylierung des vierzähligen Liganden das Komplexion $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$.

5. Literatur

- [1] W.H. Mills und R.E.D. Clark, J. Chem. Soc. 175 (1936).
- [2] C.G. Kühn und S.S. Isied, Progr. Inorg. Chem. 27, 153 (1980).
- [3] vergl. dazu a) J.A. McCleverty, Progr. Inorg. Chem. 10, 49 (1968) und dort angegebene Literatur.
b) E.J. Rosa und G.N. Schrauzer, J. Physic. Chem. 73, 3132 (1969).
- [4] A. Davison, N. Edelstein, R.H. Holm und A.H. Maki, Inorg. Chem. 2, 1227 (1963).
- [5] R. Eisenberg und J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 87, 3776 (1965).
- [6] A.E. Smith, G.N. Schrauzer, V.P. Mayweg und W. Heinrich, J. Am. Chem. Soc. 87, 5798 (1965).
- [7] P.J. Vergamini und G.J. Kubas, Progr. Inorg. Chem. 21, 261 (1976).
- [8] L.E. Bennett, Progr. Inorg. Chem. 18, 1 (1973).
- [9] R.W.F. Hardy, F. Bottomley und R.C. Burns Ed., A Treatise on Dinitrogen Fixation, New York 1979.
- [10] J. Chatt, G.L. Leigh und A.P. Storace, J. Chem. Soc. (A) 1380 (1971).
- [11] vergl. dazu a) F.A. Cotton und F. Zingales, Inorg. Chem. 1, 145 (1962);
b) H.C.E. Manneskanitz und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 4454 (1962);
c) G.R. Dobson, Inorg. Chem. 8, 90 (1969);

- d) G.R. Dobson und L.W. Houk, *Inorg. Chim. Acta* 1, 287 (1967);
- e) G.R. Dobson und G.C. Faber, *Inorg. Chim. Acta* 4, 87 (1970);
- f) M. Cannas, G. Carta, D. de Filippo, G. Marongiu und E.F. Trogu, *Inorg. Chim. Acta* 10, 145 (1974);
- g) J.A. Connor und G.A. Hudson, *J. Chem. Soc.* 1025 (1975).
- [12] R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 5604 (1979).
- [13] D. Sellmann und J. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 241, 343 (1983).
- [14] W. Ludwig, Diplomarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (1981).
- [15] R. Ros, M. Vidali und R. Graziani, *Gazz. Chim. Ital.* 407 (1970).
- [16] H. Behrens und U. Anders, *Z. Naturforsch.* 19b, 767 (1964).
- [17] E.W. Abel, F.G.A. Stone, *Qu. Rev. Chem. Soc.* 23, 325 (1969).
- [18] W. Strohmeier, J.F. Guttenberger, H. Blumenthal und G. Albert, *Chem. Ber.* 99, 3419 (1966).
- [19] D. Sellmann und W. Ludwig, *J. Organomet. Chem.* 269, 171 (1984).
- [20] Dank an Herrn Prof. Dr. G. Huttner, Konstanz, für die durchgeführte Röntgenstrukturanalyse.
- [21] SHELXTL, Programmsystem von Prof. Dr. George M. Sheldrick, Göttingen.

- [22] D. Sellmann, U. Kleine-Kleffmann, L. Zapf, G. Huttner und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. 263, 321 (1984).
- [23] H.F. Klein, Angew. Chem. 92, 362 (1980).
- [24] vergl. dazu a) J.K. Ruff und R.B. King, Inorg. Chem. 8, 180 (1969)
b) M.K. Cooper, P.A. Duckworth, K. Henrick und M. McPartlin, J. Organomet. Chem. 212, C 10 (1981).
- [25] R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, Inorg. Chem. 9, 2030 (1970).
- [26] S.G. Murray und F.R. Hartley, Chemical Reviews Vol. 81, No. 4, 387 (1981).
- [27] F. Bottomley, Acc. Chem. Res. 11, 158 (1978).
- [28] R.L. Carlin, F. Canziani und W.K. Bratton, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 898 (1964).
- [29] M.W. Anker, R. Colton und I.B. Thompkins, Aust. J. Chem. 21, 1149 (1968).
- [30] J.L. Davidson und D.W.A. Sharp, J. Chem. Soc. Dalton, 1957 (1973).
- [31] N.G. Connelly und L.F. Dahl, Chem. Com. 880 (1970).
- [32] E. Böhlen, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1982).
- [33] D. Sellmann, H.E. Jonk, H.R. Pfeil, G. Huttner und J. v. Seyerl, J. Organomet. Chem. 191, 171 (1980).
- [34] R. Eisenberg, Progr. Inorg. Chem. 12, 295 (1970).
- [35] R.B. King und F.T. Korenowski, Chem. Com. 771 (1966).
- [36] R.B. King, J. Am. Chem. Soc. 85, 1587 (1963).

- [37] P.R.H. Alderman, P.G. Owston und J.M. Rowe,
J. Chem. Soc. 668 (1962).
- [38] T.B. Jackson, M.H. Baker, J.O. Edwards und D. Tutas,
Inorg. Chem. 5, 2046 (1966).
- [39] D. Gwost und K.G. Caulton, Inorg. Chem. 12, 2095
(1973).
- [40] S.E. Livingstone, J. Chem. Soc. 1042 (1956).
- [41] P.W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of
Nickel, Vol 1, Organonickel Complexes, Academic
Press 1974.
- [42] Gmelin, Handbuch der Anorgan. Chemie, Band 16,
Nickel-Organische Verbindungen, Springer-Verlag,
Berlin-Heidelberg-New York 1975.
- [43] vergl. dazu a) M.L.H. Green und M.J. Smith,
J. Chem. Soc. A 639 (1971).
b) H.F. Klein und H.H. Karsch, Chem. Ber. 106,
1433 (1973).
- [44] E.I. Stiefel, I.H. Waters, E. Billig und H.B. Gray,
J. Am. Chem. Soc. 87, 3016 (1965).
- [45] I. Degani und R. Fochi, Syntheses 7, 471 (1976).
- [46] D. Sellmann, P. Kreutzer und E. Unger, Z. Natur-
forsch. B33, 190 (1978).
- [47] D. Sellmann und E. Böhlen, Z. Naturforsch. B37,
1026 (1982).
- [48] U. Kleine-Kleffmann, Dissertation, Universität
Erlangen-Nürnberg (1983).
- [49] W. Wolfsberger und H. Schmidtbaur, Syn. React.
Inorg. Metal-Org. Chem. 4, 149 (1974).

- [50] K. Ziegler, K. Nagel und M. Patheiger, Z. Anorg. Chem. 282, 345 (1955).
- [51] G.J. Kubas, Inorg. Chem. 22, 692 (1983).
- [53] G. Brauer, Handbuch der präpar. anorg. Chemie, 3. Band S. 2021, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1981.

Lebenslauf

Wolfgang Ludwig

geboren am 11.10.1952 in Fürth als Sohn der Eheleute
Karl Ludwig und Marie Ludwig, geb. Kaup

Ausbildung:

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1959 - 1963 | Besuch der Volksschule in
Fürth-Burgfarrnbach |
| 1963 - 1972 | Besuch des Hardenberg-Gymnasiums
in Fürth |
| 23. Juni 1972 | Zeugnis der Reife |
| Juli 1972 -
September 1973 | Ableisten des Grundwehrdienstes |
| Oktober 1973 | Aufnahme des Chemie-Studiums an der
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg |
| Oktober 1977 | Diplom-Chemiker-Vorprüfung |
| November 1980 | Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
mündlicher Teil |
| Dezember 1980 -
Dezember 1981 | Anfertigen der Diplomarbeit unter
Anleitung von Herrn Prof. Dr. D.
Sellmann am Lehrstuhl für Anorga-
nische Chemie II der Friedrich-
Alexander-Universität Erlangen-
Nürnberg. Gleichzeitig tätig als
studentische Hilfskraft |
| Dezember 1981 | Beginn der Doktorarbeit unter
Anleitung von Herrn Prof. Dr. D.
Sellmann am Lehrstuhl für Anorga-
nische Chemie II der Friedrich-
Alexander-Universität Erlangen-
Nürnberg. Gleichzeitig tätig als
wissenschaftlicher Mitarbeiter |

